

N^o D'ORDRE :

58

THÈSES

PRÉSENTÉES

A la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Naturelles

PAR

Emile STEIMETZ

Chef de Travaux

à la Faculté de Pharmacie de Nancy

**1^{re} THÈSE. - Essai de Systématisation de l'Analyse qualitative
microchimique.**

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 14 Juin 1937 devant la Commission d'examen.

Président. . . . M. CUÉNOT.

Examineurs. { MM. TRAVERS.
LONGCHAMBON.
LAFFITTE.
LENOIR.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1937

N^o D'ORDRE :

58

THÈSES

PRÉSENTÉES

A la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Naturelles

PAR

Emile STEIMETZ

Chef de Travaux

à la Faculté de Pharmacie de Nancy

1^{re} THÈSE. - Essai de Systématisation de l'Analyse qualitative
microchimique.

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 14 Juin 1937 devant la Commission d'examen.

Président. . . . M. CUÉNOT.

Examineurs. { MM. TRAVERS.
LONGCHAMBON.
LAFFITTE.
LENOIR.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1937

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires:

MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT, DARMOIS E.,
GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FEREE.

DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

Professeurs:

MM. CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.	Chimie industrielle.
BOURION.	Chimie physique et Electro- chimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON. .	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
URION	Chimie.
DELSARTE	Analyse supérieure.
DUBREIL	Mathématiques appliquées.
JOLY.	Géologie de Lorraine.
LAPORTE	Physique.

Maîtres de Conférences:

MM. POIROT	Physique.
LENOIR	Botanique.
LERAY	Mathématiques

Secrétaire: M. LAPOINTE.



A MONSIEUR L. CUENOT,

Membre de l'Institut.

*Qui nous a fait le grand honneur de pré-
sider le jury de thèse.*

A MONSIEUR GEORGES DENIGES,

*Pour la bienveillance que l'éminent micro-
chimiste a bien voulu réserver à notre
travail.*

A notre Maître:

MONSIEUR LOUIS LONGCHAMBON

En témoignage de gratitude et d'affection.

VIU
BIBLIOTHÈQUE
MUSEUM

AVANT-PROPOS

Avant d'exposer notre travail, qu'il nous soit permis de rendre un public hommage à ceux qui ont droit à notre vive reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur Cuénot, Membre de l'Institut, veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour le très grand honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider la soutenance de cette thèse.

Nous tenons à témoigner, d'une façon toute particulière, notre reconnaissance à Monsieur le Professeur Longchambon, directeur de l'Institut de Minéralogie, qui nous a accordé l'hospitalité la plus bienveillante dans son Laboratoire où nous avons effectué ce travail sous sa direction aussi sûre qu'amicale. Nous sommes heureux de lui exprimer ici nos sentiments de profonde gratitude pour l'attention constante qu'il a apportée à nos recherches et les encouragements qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur G. Denigès, à qui la science est redevable de tant de nouvelles réactions microchimiques, a bien voulu expérimenter lui-même notre méthode d'analyse et nous faire connaître la satisfaction qu'il avait éprouvée en l'appliquant. Nous ne saurions trop le remercier de l'encouragement que nous a procuré sa haute approbation.

Nous adressons également l'expression de notre respectueuse reconnaissance à ceux qui nous ont facilité l'accès de la carrière scientifique:

A Monsieur le Recteur Bruntz, Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie, qui n'a cessé de nous prodiguer ses conseils bienveillants pendant les années où nous avons eu l'honneur d'être attaché à son Laboratoire;

Aux Professeurs de la Faculté de Pharmacie qui nous ont honoré de leur confiance en nous chargeant de la direction des Travaux pratiques de Micrographie.

Nous remercions vivement la Société des Usines Chimiques « Rhône-Poulenc » et la Société Prolabo, qui nous permirent de mener à bien notre travail en mettant à notre disposition, par l'intermédiaire de notre ami Lomüller, fondé de pouvoirs, une superbe collection d'environ 600 produits chimiques.

Nous remercions enfin tous nos moniteurs, Mesdemoiselles Gillain, André et Baudron, ainsi que Messieurs Chavot, François, Dansac, Bertrand, Mutel et Pauly qui, tous, nous ont prêté leur collaboration avec beaucoup de dévouement et d'activité.



PLAN DU TRAVAIL

INTRODUCTION.

CHAPITRE I. — *Historique.*

CHAPITRE II. — *Recherche d'une méthode systématique d'analyse qualitative microchimique.*

A) Principe de la méthode:

I. Choix des réactifs et établissement de la méthode.

II. Matériel.

B) Réactifs:

I. Composition et préparation.

II. Propriétés.

III. Tableau récapitulatif des réactions.

CHAPITRE III. — *Mode opératoire:*

A) Mise en solution du produit à analyser.

B) Essais préliminaires.

C) Technique de la méthode.

1° Application des Réactifs.

2° Observation des préparations.

CHAPITRE IV. — *Tableaux d'analyse. Leur emploi.*

- I. — Tableau des manipulations.
- II. — Tableau A.
- III. — Tableau B.
- IV. — Tableau C.
- V. — Tableau D.

Planches: fig. 1-31.

- VI. — Tableau synoptique des réactions.

CHAPITRE V. — *Applications de la méthode, exemples d'analyse*

CONCLUSIONS.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.



INTRODUCTION

RASPAIL, un des fondateurs de la microchimie, donne de cette science la définition suivante : « Exécuter des réactions microchimiques, c'est transporter le laboratoire de chimie sur le porte-objet du microscope. » Cependant, l'analyse qualitative microchimique n'utilise pas toutes les réactions de la chimie, mais principalement celles qui donnent des précipités cristallisés. Les cristaux qui prennent naissance ont, dans certains cas, des formes cristallographiques caractéristiques et facilement reconnaissables au microscope. La microchimie est ainsi basée sur le principe suivant : « Les corps jouissant de la propriété de cristalliser affectent toujours la même forme cristalline lorsque la cristallisation s'effectue dans les mêmes conditions. »

Après les travaux de BEHRENS, KLEY, SCHOORL, EMICH, CHAMOT, DENIGÈS, traitant de l'analyse microchimique, son emploi à titre de méthode analytique pourrait être considéré comme ayant fait ses preuves. Il est hors de doute que beaucoup de réactions microchimiques présentent de sérieux avantages sur les réactions macrochimiques. Citons d'une part, leur grande sensibilité, d'autre part, la rapidité de l'analyse pour laquelle enfin on utilise moins d'appareils et de réactifs, d'où gain de temps, d'espace et de matériel d'analyse. Mais c'est surtout dans la grande confiance qu'inspirent les réactions microchimiques pour l'identification d'une substance, qu'il faut rechercher la valeur de la microchimie. Pourtant, malgré ces nombreux avantages, ce genre d'analyse ne s'emploie que fort peu, sauf dans certains cas exceptionnels, en particulier lorsque l'on ne dispose que de quantités très petites de produit à analyser. Nous attribuons ce fait au manque d'une méthode pratique d'analyse microchimique, car, s'il existe, en effet, une foule de réactions, par contre, leur utilisation n'a pas été systématisée. Nous ne connaissons pas de méthode qui

soit purement microchimique; les quelques méthodes décrites envisagent toutes une séparation préalable des éléments au moyen de la méthode usuelle par voie humide, et c'est seulement sur l'élément isolé, par conséquent déjà connu, que l'on essaie les diverses réactions microchimiques.

On opère naturellement avec un matériel réduit en se servant d'instruments spéciaux pour microchimie: microentonnoirs, micropipettes, etc. C'est sur ce principe que sont basées les méthodes de BEHRENS-KLEY (1) (*), de SCHOORL (38) et enfin plus récemment de MÜLLER (30). Il est compréhensible qu'employées dans ces conditions, les réactions microchimiques présentent, pour le chimiste, un intérêt très restreint puisqu'elles ne servent que de réactions de contrôle.

Aussi, le but de notre travail a-t-il été d'élaborer une méthode systématique d'analyse qualitative, par voie uniquement microchimique, en écartant surtout l'idée préconçue que la microchimie est d'application délicate et n'est intéressante que dans les cas d'analyse de quantités infinitésimales de substance.

Nous désirons, bien au contraire, l'employer dans l'analyse chimique courante, non plus comme réaction de contrôle pour un élément déjà trouvé, mais bien plutôt comme *essai préliminaire* à l'analyse usuelle par voie humide, essai rendant le plus souvent cette analyse inutile. Il ne faut pas, en effet, perdre de vue qu'à l'extrême sensibilité des réactions microchimiques, vient s'ajouter leur très grande sûreté. Nous nous sommes efforcé de rendre cette méthode simple, rapide et pratique, en évitant, d'une part, toutes les opérations inhérentes à l'analyse par voie humide, telles que les filtrations et le recours à l'hydrogène sulfuré et, d'autre part, la détermination de constantes physiques des cristaux ou même leur simple étude cristallographique, ainsi que l'observation en lumière polarisée. Nous avons voulu donner à notre méthode la simplicité la plus grande en nous basant uniquement sur l'*aspect des cristaux* vus au microscope et en employant, pour la description des cristaux formés, le moins possible de termes techniques, mais surtout des termes courants. Nous estimons donc qu'utilisée dans ces conditions la microchi-

(*) Les chiffres, en caractères gras, mis entre parenthèses, renvoient à l'index bibliographique, placé avant la table des matières.

mie aura plus de succès et évitera bien souvent aux chimistes l'exécution de manipulations fort longues.

Nous ne pensons aucunement faire, au profit de la méthode que nous allons décrire, le procès des autres méthodes de l'analyse chimique qualitative. Toutes, tant celle de la voie sèche que celles de la voie humide et de la spectrographie, ont leur raison d'être. Il nous suffira d'avoir perfectionné et rendu plus maniable un outil de recherche qui, avant nous, avait séduit tant d'excellents expérimentateurs.



CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Les premières applications de l'analyse microchimique apparaissent vers 1880. Cependant dès 1705 Anton van LEEUVENHOEK (27) indique quelques observations. LEDERMULLER (26) en 1761 publie un ouvrage où il donne quelques dessins de cristaux de sels dont il connaît la nature.

En 1833, les principes de la Microchimie ont été énoncés nettement, pour la première fois, par F.-V. RASPAIL (34), savant français, qui publia plusieurs observations dignes d'intérêt. Comme le rapporte BEULAYGUE (2), RASPAIL exécute, suivant sa propre expression, des réactions microchimiques en « transportant son laboratoire de chimie sur le porte-objet du microscope ». C'est ainsi qu'il étudie et fait une véritable analyse du suc circulant dans les tubes du Chara, dans lequel il met en évidence, après évaporation, les formes cristallines des chlorures de Na, de K, de NH_4 et du tartrate de K.

HARTING (18), en 1866, édite un recueil où il décrit les formes cristallines qu'affectent le sulfate de baryum, le carbonate et l'oxalate de calcium.

En 1873, ROSENBUSCH (35) recommande d'examiner au microscope les précipités obtenus par voie humide.

En 1876, STRENG (40) essaie d'appliquer les réactions microchimiques aux minéraux tels que la néphéline et l'apatite. Il détermine les deux principaux constituants de ce dernier, l'acide phosphorique et la chaux, en les précipitant respectivement à l'état de gypse et de phosphomolybdate d'ammonium cristallisés.

En 1877, BORICKY (4) étudie la composition de certains minéraux au moyen d'un réactif, l'acide fluosilicique, dont il se sert comme agent de décomposition et de reconnaissance. Il fait paraître un ouvrage succinct qui est le point de départ des applications du microscope à l'analyse chimique.

Vers 1880, HAUSHOFER (20) donne une étude microscopique de quelques précipités cristallins, étude illustrée de dessins où sont décrits en particulier le phosphate et l'arséniate ammoniacomagnésien, les pyroantimoniates acides de sodium et de magnésium, les fluosilicates, phosphates et arséniates de baryum, et complète son travail vers 1885 dans un ouvrage abondamment illustré.

En même temps que lui BEHRENS (1) décrit une méthode permettant d'identifier de nombreux éléments dans un minéral, ROSENBUSCH (35) réédite son traité de Pétrographie.

En 1886, KLÉMENT et RENARD (23) résument dans leur travail les réactions microchimiques connues jusqu'alors.

En 1890, STRENG et C.-W. FUCHS (40) collaborent à un traité pour la détermination des minéraux.

Parmi les ouvrages publiés depuis cette époque, les travaux de BEHRENS (1) méritent une attention spéciale, en particulier un mémoire de 1891 et un article résumant les méthodes d'analyse microchimique publié dans le dictionnaire de WÜRTZ et traduit en français par BOURGEOIS dans l'encyclopédie chimique de FRÉMY en 1893 (1).

Dans les années qui suivent, le savant professeur à l'Ecole Polytechnique de Delft (1) développe encore l'étude de la microchimie dans de nombreux travaux. Entre temps, POZZI-ESCOT donne une contribution par ses recherches microchimiques publiées dans l'Encyclopédie LEAUTE (32). SCHROEDER VAN DER KOLK (39) étudie l'aspect microscopique des cristaux et CARNOT (6) analyse toutes les publications antérieures.

Après la mort de BEHRENS en 1905, la microchimie marque un léger temps d'arrêt.

L'étude en est reprise par M. SCHOORL (38) d'un autre point de vue qui utilise la microchimie comme complément de l'analyse chimique. Il envisage non seulement l'économie de temps, d'espace et de matériel d'analyse, mais surtout la sûreté des réactions exécutées. A la recherche de minimes quantités, il préfère l'étude

des corps susceptibles d'entraver par leur présence la réussite des réactions. Au point de vue analytique, il maintient la classification ordinaire des cations en groupes et utilise la microchimie pour la séparation des cations dans leur groupe. Au sujet des anions, il ne mentionne aucune observation. Il indique quelques réactions nouvelles comme celle qui consiste à précipiter le Cadmium à l'état de chlorure double de Cadmium et de Rubidium ainsi que la précipitation du Nickel par la diméthylglyoxime.

Presque toujours SCHOORL donne des limites de sensibilité des réactions, sauf dans quelques cas où il lui a été impossible d'avoir des produits purs, par exemple pour le Cadmium et les sels de bismuth qui contenaient du Cuivre.

Simultanément, l'œuvre de BEHRENS est continuée par P. KLEY (1, 24). A son nom viennent s'ajouter ceux de A. BOLAND (3) et A. GRUTTERINK (17), Fr. EMICH (14) et J. DONAU (11) traitant de l'emploi des fibres textiles en microchimie. E. GROSCHUFF (16) étudie les verres, WISSER (44) signale une réaction intéressante sur la recherche microchimique de l'acide nitrique au moyen du nitron.

En 1911 et 1912, aux noms de J. CURTMANN et P. ROTBERG (9) s'ajoute celui de E. HATSHECK (19) qui décrit de belles cristallisations par action d'un réactif en solution aqueuse en présence d'une solution de gélatine ou d'agar-agar.

POZZI-ESCOT (32) identifie le Cobalt et le Nickel à l'état de diméthylamino-benzène-azo-benzène sulfonate.

Dans les années qui suivirent J. DONAU (11) établit une méthode de travail. H. MOLISCH (29) et O. TUNMANN (41) s'intéressent à la microchimie des plantes. H. DUBSKY (12) en 1917 traite de l'analyse des substances organiques. Cette même année VIVARIO et WAGENAAR (43) emploient l'urotropine comme réactif microchimique pour la recherche de nombreux cations.

J. VERMANDE (42) en 1918 consacre une étude à la caractérisation des métaux à l'aide des chlorures de Césium et de Rubidium, étude qui a été reprise plus tard par H. DUCLOUX (13).

En 1921, puis en 1931, le professeur E.-M. CHAMOT (7) de l'Université d'Ithaca publie un traité de chimie microscopique.

A cette époque KLEY (1) reprend son traité d'analyse microchimique déjà publié en 1915. Il y réunit la plupart des réactions microchimiques connues pour les cations et quelques anions.

H.-I. COLE (8) étudie également l'action de l'hexaméthylène-tétramine sur quelques cations.

H. MOLISCH (29), PAULSEN (31) et SCHNEIDER (37) appliquent la microchimie à la botanique pendant que PREGL (33) traite de la microanalyse organique quantitative.

Je citerai pour les années suivantes les noms de ROSENTHALER (36), F. EMICH de Graz (14) et de G. DENIGÈS (10) dont les publications sont nombreuses et font autorité.

Bien avant cette époque, le savant professeur a communiqué les résultats de ses recherches. Pour n'en citer que quelques-uns je rappellerai qu'en 1914, il donna une réaction pour identifier l'acide sulfurique libre ou salifié par action sur une solution nitrique de nitrate mercureux. En 1919, il identifie par un procédé strictement microchimique le plomb dans ses combinaisons solubles et insolubles. En 1920, il emploie l'acide iodique comme réactif pour la recherche du baryum, du calcium et du strontium ainsi que du gaz ammoniac.

En 1923, lors d'une leçon inaugurale faite le 18 novembre à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, le Professeur DENIGÈS expose son point de vue sur l'utilité de la microchimie. Pour lui, « la microcristallographie appliquée à l'identification de médicaments simples ou complexes et plus généralement de toute substance que le pharmacien et l'expert chimiste sont quotidiennement appelés à examiner, peut se pratiquer, dans toute officine, avec un matériel des plus rudimentaires et avec des quantités de substance presque toujours — on devrait même dire de préférence — extrêmement faibles, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de celles dont dispose l'expert dans beaucoup de circonstances ». Et l'auteur conclut en disant que « la microcristallographie est la méthode non pas seulement de choix pour l'expert, mais celle que lui imposent le plus fréquemment les circonstances ».

Dans ce même compte rendu G. DENIGÈS donne, sous forme de tableaux, les différents modes d'obtention de microcristaux.

Depuis 1923, il paraît à Vienne un périodique spécial intitulé « Mikrochemie », consacré exclusivement aux travaux microchimiques. Cette publication est rédigée par BÖTTGER, de Leipzig, F. EMICH, H. EPPINGER, F. FEIGL, de Vienne, H. LIEB, de Graz, R. STREBINGER et R. WASICKY, tous deux de Vienne.

Parmi les collaborateurs de cette revue, aux noms d'EMICH, de CHAMOT, de MAYRHOFER, de DENIGÈS, de KLEY, j'ajouterai ceux de L. KOFLER d'Innsbrück, de I.-M. KOLTHOFF de Minneapolis, de A. MARTINI de Rosario, de L. ROSENTHALER de Bern, de H. MOLISCH et de SCHOORL qui contribuent tous chaque année à la rédaction de cet ouvrage en apportant une très ample et très précieuse documentation.



CHAPITRE II

RECHERCHE

d'une méthode systématique

d'analyse qualitative microchimique

A) PRINCIPE DE LA MÉTHODE

I. — Choix des réactifs et établissement de la méthode.

Pour l'établissement d'une méthode systématique nous avons à notre disposition une foule de réactifs microchimiques donnant des colorations, des dégagements gazeux, et surtout fournissant des précipités cristallisés. Après avoir étudié en détail ces divers réactifs nous avons été amené à en faire un choix et une mise au point, nous basant non seulement sur notre expérience personnelle, mais aussi sur celle des principaux microchimistes: les BEHRENS, KLEY, SCHOORL, EMICH, CHAMOT, DENIGÈS, etc... Si nous n'avons pas adopté certains réactifs, pourtant très importants et très sensibles, c'est que la nécessité de les incorporer dans un système cohérent ne nous le permettait pas, mais il sera toujours possible de les employer pour des réactions de contrôle. A part quelques réactifs de coloration, la plupart des réactifs adoptés donnent des précipités cristallisés. Nous avons d'abord étudié l'action de ces réactifs non seulement sur les éléments donnant des réactions spécifiques décrites par les auteurs, mais aussi sur tous les autres éléments en tenant compte des réactions secondaires: dégagement gazeux, précipité amorphe, qu'en général les

microchimistes rejettent d'une façon systématique. Nous avons, au contraire, adopté toutes ces réactions, car nous estimons que, si beaucoup de ces réactions secondaires n'ont une valeur absolue, elles peuvent cependant dans certains cas fournir de précieuses indications, en particulier dans l'analyse des mélanges de sels.

Beaucoup de microchimistes attachent une grande importance à la sensibilité d'un réactif microchimique. La limite de cette sensibilité exprimée en millième de milligramme (μ gr.) peut aller jusqu'à 0 μ gr. 0001 (1 dix millionnième de milligramme). En réalité, l'analyse de telles quantités de substance est plutôt exceptionnelle et le plus souvent on a à sa disposition une quantité beaucoup plus grande de produit. Nous estimons donc que sans vouloir négliger la sensibilité d'un réactif microchimique, il faut plutôt en chercher la valeur dans sa grande sûreté. C'est pour ces raisons que nous avons rejeté certaines réactions très sensibles, mais d'interprétation délicate. D'ailleurs, pour augmenter la sensibilité d'une détermination, il suffira soit de concentrer, par simple évaporation, une solution très diluée, soit de faire l'analyse en partant directement du produit solide, si toutefois la solubilité de celui-ci, dans les divers réactifs, le permet.

Les principaux réactifs que nous avons adoptés sont les suivants: Sulfocyanure de mercure et d'ammonium; acétate double d'uranium et de zinc; chlorure de césium; les nitrates d'argent, de lithium et de calcium; le molybdate d'ammonium; les anions iode, chromique, phosphorique, fluosilicique, oxalique; les acides chloroplatinique, perchlorique, silicotungstique et sulfurique; la diméthylglyoxime, le sulfate de diphénylamine; les fibres au curcuma, etc...

Ajoutons à ces réactifs ceux provenant des réactions inverses, par exemple: le sulfocyanure de cobalt et d'ammonium, pour la détermination du cation mercure, l'acétate double de zinc et de sodium pour celle de l'uranium, etc...

A l'aide de ces réactifs, une quarantaine environ, il s'agissait d'établir une méthode d'analyse. Plusieurs questions se posèrent. Quelle marche fallait-il suivre et dans quel ordre fallait-il employer ces divers réactifs ?

On conçoit très bien que le procédé qui consiste à aligner une série — autant que de réactifs — de gouttes de la solution à

essayer et à faire agir sur chacune d'elles les divers réactifs dans un ordre quelconque, ne constitue pas une méthode pratique. En effet, la confection d'une quarantaine de préparations est longue et le nombre des gouttes d'essai ainsi que celui des réactifs est beaucoup trop élevé. Aussi pour l'établissement de notre méthode, nous sommes nous proposé de réduire au minimum: 1° le nombre des réactifs; 2° le nombre des préparations, donc celui des gouttes d'essai.

Une première simplification consiste à grouper un certain nombre de réactifs en les mélangeant de façon toutefois qu'ils ne précipitent pas entre eux. On obtiendra ainsi un nombre plus réduit de ces réactifs complexes: leur utilisation sera de ce fait simplifiée, mais par contre la complexité de leurs réactions sur le produit mis à l'étude sera augmentée. Une partie importante de notre travail a justement été de déterminer les meilleures combinaisons possibles, limitant le nombre total des réactifs, limitant le nombre des mélanges de ces réactifs, tout en n'augmentant pas trop la complexité des réactions à débrouiller sous le microscope.

C'est ainsi que nous n'avons pas mis ensemble tous les réactifs susceptibles de se mélanger sans précipitation. Nous en avons mélangés seulement un petit nombre en un complexe qui prendra désormais ici le nom de *Réactif principal*. Puis nous avons formé un groupe de ces réactifs complexes susceptibles à leur tour de se mélanger eux aussi sans précipitation. *Nous avons ainsi constitué quatre groupes, nommés A, B, C, D.* Les réactifs placés dans deux groupes différents peuvent, par mélange, donner lieu à des précipités et ne sont, en principe, jamais utilisés simultanément. Par contre les réactifs d'un même groupe, pouvant se mélanger, pourront être introduits simultanément ou successivement dans une même préparation.

On devine maintenant la simplicité à laquelle nous sommes parvenus: il nous suffit de quatre prélèvements du produit à analyser, c'est-à-dire de quatre gouttes du liquide correspondant aux quatre groupes de réactifs A, B, C, D. Sur la première, nous ferons réagir d'abord le premier réactif du premier groupe, nous noterons nos observations, puis nous pourrions faire agir successivement tous les réactifs du même groupe sans crainte de voir ceux-ci intervenir par une précipitation intempestive.

Les trois autres gouttes seront traitées de la même façon par les réactifs successifs des trois autres groupes B, C, D.

Ainsi donc nos groupes sont constitués de réactifs indépendants ne précipitant pas par mélange. Tels sont les groupes A, B, C, D. Les réactifs sont eux-mêmes composés d'éléments chimiques ne précipitant pas par mélange. Tous les réactifs d'un groupe peuvent donc être appliqués successivement sur la même goutte de solution que nous nommons préparation. Quatre gouttes, quatre préparations, une quinzaine de réactifs principaux qui prennent la dénomination d'une lettre suivie d'un chiffre. La lettre est celle du groupe contenant le réactif, soit A, B, C, D. Le chiffre suivant la lettre correspond à l'ordre dans lequel les réactifs sont employés. Ainsi pour le groupe A nous aurons les réactifs A1, A2 et A3, pour le groupe B les réactifs B1, B2, etc...

Le principe de notre méthode consiste à examiner macroscopiquement d'abord, puis surtout microscopiquement, comment se comporte (précipitation, coloration, dégagement gazeux) une goutte de liquide à essayer lorsqu'il est mis en présence de différents réactifs.

L'analyse se fait de la façon suivante: 4 gouttes de liquide à examiner sont mises sur 4 lames de verre, soit A, B, C et D ces gouttes dites préparations. Dans la goutte A on verse une goutte de réactif A1, puis qu'il y ait précipité ou non, on ajoute une goutte de réactif A2 et enfin une goutte de réactif A3. On observera au microscope après chaque addition de réactif. La goutte B servira aux essais avec les réactifs B1, B2, B3, B4 et B5, etc...

La suite de ces opérations est tellement rapide qu'un expérimentateur exercé met moins de 5 minutes pour une recherche systématique par tous ces réactifs.

Pour identifier le corps cherché il suffit de suivre strictement le mode opératoire et les tableaux d'analyse, illustrés par des clichés donnant les principales formes cristallines.

Sans pouvoir donner ici la suite des nombreux tâtonnements nécessaires pour arriver à l'établissement d'un système d'analyse cohérent, nous allons cependant essayer de justifier, dans les grandes lignes, le choix des réactifs et l'ordre dans lequel nous les avons placés dans ce système d'analyse.

Nous n'avons pas pu suivre l'ordre par groupes de cations propre à la méthode par voie humide, mais nous avons adopté un ordre qui nous a été imposé par le choix des réactifs. Il est difficile de faire correspondre chacune des quatre préparations que comporte la méthode, à la recherche d'un groupe déterminé de cations ou d'anions, car il existe en général plusieurs réactions caractéristiques d'un élément, ces réactions étant réparties sur l'ensemble des quatre préparations. Nous pouvons cependant admettre que la préparation A sert surtout à la recherche des cations alcalins et alcalinoterreux, la préparation B à la détermination des principaux métaux, la préparation C ne s'occupe presque exclusivement que des anions, et enfin la préparation D, beaucoup moins importante, renferme surtout des réactions de contrôle.

Considérons tout d'abord la composition du groupe A schématisé dans le tableau ci-dessous:

Groupe A:

Réactif A1: Acide silicotungstique;
Sulfocyanure de cobalt.

Réactif A2: Acétate double d'uranium et de zinc;
Sulfate de zinc;
Iodure de zinc.

Réactif A3: Acide perchlorique;
Acide nitrique;
Chlorure de cadmium;
Phosphate de cadmium.

L'acide silicotungstique du réactif A1 est destiné à la détermination des cations NH_4 , K, Cs, Rb.

L'acétate double d'uranium et de zinc, ainsi que l'anion sulfurique du réactif A2 caractériseront Na, Ba, Sr et Ca.

Enfin l'acide perchlorique et le chlorure de cadmium du réactif A3 détermineront K, Cs et Rb.

Notre souci de condenser dans le plus petit nombre de réactifs possible est illustré ici par l'introduction du sulfocyanure de cobalt dans le réactif A1. C'est en effet le réactif du mercure qui pourra être ainsi déterminé en présence des alcalins et des alcalino-terreux sans aucune complication supplémentaire. Nous avons pu de la même façon introduire la réaction de contrôle classique du biiodure de mercure dans le réactif A2 qui contient justement de l'iodure de zinc. Mais comme le biiodure de mercure est soluble dans un excès d'iodure, il pourrait arriver que dans certaines conditions cette réaction de contrôle ne jouât pas. Fait plus grave, les mêmes conditions empêchent de précipiter le sulfocyanure double de cobalt et de mercure. C'est ainsi que pour éviter de trouver en échec les réactifs A1 et A2 devant le mercure, nous avons introduit dans le réactif A3 un corps qui rend obligatoire la précipitation du mercure sous la forme de biiodure, c'est-à-dire le cadmium, chlorure et phosphate, ce dernier en vue de la recherche des molybdates.

Voyons maintenant la composition des réactifs du groupe B.

- Réactif B1: Bichlorure de mercure;
Sulfocyanure d'ammonium;
Sulfocyanure de sodium.
- Réactif B2: Phosphate de potassium en milieu ammoniacal;
Carbonate de potassium;
Oxalate d'ammonium.
- Réactif B3: Acide sulfurique dilué.
- Réactif B4: Chlorure de césium.
- Réactif B5: Sulfate de diphenylamine.

Ce groupe de réactifs sert surtout à la détermination des métaux et des alcalino-terreux. Pour ce groupe, nous avons pris la précipitation du mercure sous la forme de biiodure, c'est-à-dire comme base la réaction inverse de celle du mercure, en adoptant

comme réactif le sulfocyanure de mercure et d'ammonium qui permet la détermination des cations Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Zn. La présence des cations mercurique, ammonium et sodium dans le réactif B1 peut également servir à la recherche d'un certain nombre d'anions. Le réactif B2 a un double but: 1° Neutralisation, grâce au carbonate, d'une liqueur primitive acide en vue de réactions ultérieures dont le produit serait soluble dans les acides forts; 2° Détermination d'une part du cation Mg par formation de phosphate ammoniaco-magnésien, d'autre part des cations Bi, Ca et Sr à l'état d'oxalates. Le réactif B3 constitué par de l'acide sulfurique dilué permet, outre la recherche des cations Ca, Sr et Ba, de repasser en milieu acide nécessaire pour l'emploi du réactif B4, le chlorure de césium. Ce dernier donne des réactions intéressantes avec les cations Al, Bi, Cd, Cr, Sb et Sn. Enfin, avec le réactif B5, le sulfate de diphénylamine, nous adoptons une réaction de coloration en vue de la recherche des anions chlorique, nitreux et nitrique.

Le groupe C qui est réservé principalement à la recherche des anions, a la composition ci-dessous:

Réactif C1: Nitrate d'argent;
Nitrate de lithium;
Diméthylglyoxime.

Réactif C2: Ammoniaque.

Réactif C3: Nitrate de calcium;
Nitrate d'ammonium.

Le *nitrate d'argent* contenu dans le réactif C1 précipite la plupart des anions à l'état de sels d'argent. Les uns sont cristallisés, les autres amorphes. Ces derniers sont le plus souvent solubles dans l'*ammoniaque* (réactif C2) dont l'évaporation les reprécipite presque toujours à l'état cristallisé. Le *nitrate de calcium* contenu dans le réactif C3 fournit plusieurs réactions de contrôle pour un certain nombre d'anions. Nous avons préféré le cation calcium au cation baryum pour les raisons suivantes: D'une

part, les sels de baryum, étant en général peu solubles, ne précipitent qu'à l'état amorphe, par contre les sels de calcium, beaucoup plus solubles, sont généralement cristallisés. D'autre part, l'anion nitrique, contenu en grande quantité dans le réactif C1, donnerait au contact du cation baryum un précipité cristallisé de nitrate de baryum qui pourrait fausser les résultats.

L'adjonction du cation *lithium* au réactif C1 fournit quelques réactions peu sensibles pour la recherche des anions fluor et fluosilicique. Il n'en est pas de même pour la *diméthylglyoxime* qui donne une réaction extrêmement sensible pour la détermination du cation nickel, par formation de nickel-diméthylglyoxime. La place de la diméthylglyoxime dans le réactif C1 est tout indiquée, étant donné que la réaction se fait mieux en milieu légèrement ammoniacal. Ce milieu s'obtient en effet facilement par action des vapeurs du réactif C2 qui est précisément une solution ammoniacale.

Voyons enfin le groupe D qui renferme surtout des réactions de contrôle. La composition des réactifs est la suivante:

Réactif D1: Bichromate de sodium;
Chlorate de sodium;
Nitrate ferrique.

Réactif D2: Acétate de magnésium, de sodium, de mercure, de cobalt et de cadmium en milieu acétique.

Réactif D3: Acide chloroplatinique.

Réactif D4: Molybdate d'ammonium.

L'anion *bichromique* contenu dans le réactif D1 fournit une réaction très sensible pour la détermination des cations argent et mercurieux. L'anion *chlorique* précipite les cations K, Rb, Cs, Tl. Enfin, le cation *ferrique* permet de rechercher d'une part l'anion ferrocyanogène par formation de Bleu de Prusse, d'autre part l'anion sulfocyanogène par une réaction colorée due au sulfocyanure ferrique formé. L'action du réactif D2 fait dispa-

raître cette coloration grâce à la présence d'acétate et de plus nous fournit une autre réaction de contrôle pour l'anion sulfocyanogène par les cations *mercurique* et *cobalt*. Il se forme, en effet, un précipité cristallisé caractéristique de sulfocyanure double de mercure et de cobalt.

Le réactif D2 renferme en outre de l'acétate double de magnésium et de sodium en milieu acide acétique permettant ainsi l'identification du cation uranium.

Le réactif D3 est constitué par de l'*acide chloroplatinique* qui est un réactif très sensible, mais non spécifique des cations alcalins: K, NH_4 , Cs, Rb, Tl.

Enfin le *molybdate d'ammonium* qui constitue le réactif D4, permet, en présence d'acide nitrique, de déterminer l'anion phosphorique et, en l'absence de ce dernier, également les anions arsénieux et arsénique.

On voit maintenant plus clairement l'ordonnancement de notre travail: choix des réactions et ordre dans lequel ces réactions sont successivement appliquées à la solution soumise à l'étude. Le résultat forme un tout certainement imparfait, mais susceptible d'être amendé à la condition que, pour l'addition d'un réactif à un groupe ou pour la substitution d'un réactif à un autre, l'on respecte les principes qui nous ont servi de guide.

II. — Matériel

Le matériel nécessaire à cette méthode est des plus réduits. Tout microscope, aussi simple soit-il, avec une combinaison optique d'un grossissement maximum de 200 diamètres, est propre aux recherches microchimiques. Un point très important, c'est que la distance frontale (distance entre l'objet et la lentille inférieure de l'objectif) soit aussi grande que possible, afin de ne pas détériorer l'objectif. La préparation s'observe, en effet, non recouverte d'une lamelle de verre. C'est pour cette raison que, tandis que les observations microscopiques s'exécutent d'ordinaire avec de forts objectifs et de faibles oculaires, pour le cas spécial des recherches microchimiques on donnera, au contraire, la préférence à la combinaison de faibles objectifs et de forts oculaires. Nous conseillons l'objectif 4 ($\times 16$) et, si possible, l'objectif 2 ($\times 5$), un seul oculaire suffit, l'oculaire périplanéti-

que $\times 12$ ou $\times 15$. Bien que cela ne soit pas indispensable, il est préférable de munir le microscope d'un condenseur et surtout d'un diaphragme-iris, le réglage de la lumière étant d'une grande importance pour l'observation microscopique des cristaux. Ce dispositif permettra d'ailleurs d'adapter, le cas échéant, un appareil de polarisation qui lui aussi n'est pas indispensable pour l'emploi de notre méthode.

En dehors du microscope, on se procurera également des baguettes de verre (7 cm.) et une série de lames de verre (76×26), assez minces pour supporter le chauffage direct, un fil de platine pour manier les réactifs solides, une petite capsule en silice fondue. Pour les évaporations avec l'acide fluorhydrique, les calcinations et aussi les fusions, on fait usage de petites capsules ou cuillers en platine ayant un diamètre de 15 mm. Comme appareil de chauffage on choisira un dispositif à flamme aussi petite que possible: la flamme veilleuse d'un bec Bunsen ou une lampe à alcool à mèche très petite.



B) LES RÉACTIFS

I. — Composition et Préparation.

La plupart des réactions microchimiques étant d'une grande sensibilité, on aura soin de préparer les réactifs avec des produits extrêmement purs. Les réactifs solides, qui seront de préférence à l'état pulvérisé, se conserveront dans de petits flacons en verre bouchant à l'émeri d'une contenance d'environ un cm³.

Les réactifs liquides, qui sont d'ailleurs les plus nombreux, se conservent dans de petits flacons en verre d'une contenance de 5 à 10 cm³ environ et munis, soit d'une petite baguette de verre soudée au bouchon de verre, soit d'un bouchon servant de pipette. Ce dernier dispositif facilite beaucoup le maniement des réactifs, il permet en effet de régler plus facilement la grosseur de la goutte de réactif.

Nous distinguons: 1° *les réactifs principaux* formés pour la plupart de réactifs composés et indispensables à la méthode; 2° *les réactifs accessoires* qui comprennent les dissolvants et des réactifs simples dont la plupart ne s'emploient qu'exceptionnellement.

Réactifs accessoires

Eau distillée, acide nitrique 1/3, acide chlorhydrique, carbonate de soude, eau oxygénée à 20 volumes, iodure de sodium sec, fluosilicate de zinc, oxalate de potassium, sulfate ferreux, fécule de pomme de terre, papier de tournesol bleu et rouge, fibres de lin imprégnées de teinture de curcuma.

Réactifs principaux

Pour faciliter la lecture de nos tableaux d'analyse nous donnons aux réactifs principaux une dénomination composée d'une lettre suivie d'un chiffre. La lettre est celle du groupe contenant le réactif, soit A, B, C et D. Le chiffre suivant la lettre correspond à l'ordre dans lequel les réactifs sont employés. Ainsi pour

le groupe A nous aurons les réactifs A1, A2 et A3, pour le groupe B les réactifs B1, B2, B3, B4 et B5, etc...

Les réactifs d'un même groupe, par exemple A1, A2 et A3, mélangés entre eux dans l'ordre indiqué, ne doivent pas donner de précipité. Par évaporation prolongée, il peut cependant se former des cristaux provenant de la cristallisation des composants des réactifs eux-mêmes. Aussi, avant de procéder à l'analyse proprement dite, fera-t-on bien de vérifier les divers réactifs, en faisant évaporer une goutte presque à sec et en observant les cristaux qui pourraient se former.

Après indication de la composition de ces divers réactifs et, s'il y a lieu, de leur mode de préparation, nous donnons un aperçu sur leurs propriétés par ordre d'importance. A la suite de ce chapitre nous établirons un tableau récapitulatif des propriétés classées par ordre de réactif.

La composition des réactifs principaux telle qu'elle est donnée dans le tableau est essentielle, si l'on veut obtenir de bons résultats. Il est en effet nécessaire, pour avoir des cristallisations identifiables, que la vitesse de cristallisation soit comprise entre certaines limites, ce qui exige des concentrations judicieuses des produits de réaction, donc des réactifs.

RÉACTIF A1

Acide silicotungstique	0 gr. 50
Sulfocyanure de cobalt	1 gr.
Eau distillée	10 gr.

Le sulfocyanure de cobalt doit être exempt des moindres traces de métaux alcalins. Pour le préparer on traite une solution d'acide sulfocyanique par un excès d'hydrate de cobalt, fraîchement préparé par action d'une solution de soude sur une solution d'un sel de cobalt. L'hydrate de cobalt doit être lavé très soigneusement (une vingtaine de fois), jusqu'à ce que les eaux de lavage, légèrement concentrées, ne donnent plus la réaction du cation sodium avec le réactif A2.

RÉACTIF A2

Iodure de zinc fraîchement préparé.	0 gr. 60
Sulfate de zinc pur	0 gr. 10
Acétate de zinc pur	0 gr. 80
Acétate d'uranium	0 gr. 50
Acide acétique cristallisable	0 cc. 50
Eau distillée	7 gr.

Préparation:

L'iodure de zinc se fabrique de la façon suivante: Introduire dans un Erlenmeyer environ 10 grammes de zinc métallique pur, 0 gr. 50 d'iode et 7 gr. d'eau distillée. Laisser en contact jusqu'à dissolution complète de l'iode. Pour activer la formation d'iodure de zinc on peut alors chauffer. Le liquide doit être incolore et ne doit plus colorer l'amidon.

Décanner, compléter, s'il y a lieu, le liquide à 7 cc., puis ajouter le sulfate et l'acétate de zinc, l'acétate d'uranium et l'acide acétique. Chauffer légèrement jusqu'à dissolution complète. Laisser reposer pendant 24 heures, puis décanner.

Conservation:

Le réactif A2 ne doit pas colorer l'amidon, étant donné qu'il doit servir à identifier les oxydants caractérisables par une mise en liberté d'iode colorant l'amidon. Or, l'iodure de zinc n'est pas très stable et au bout de peu de temps il y a une mise en liberté d'iode. Pour obvier à cet inconvénient, le réactif A2 doit être conservé de la façon suivante: Introduire dans le fond du flacon un petit morceau de zinc métallique pur que l'on recouvre de quelques cc. de chloroforme. Ajouter le réactif A2 qui surnage. L'iode libre, contenu dans A2, passe (en agitant de temps en temps) dans le chloroforme qu'il colore en violet. Il agit sur le zinc pour redonner de l'iodure de zinc (décoloration du chloroforme).

Conservé de cette façon, le réactif A2 est très stable.

RÉACTIF A3

Acide nitrique pur	5 cc.
Acide perchlorique à 20 %	15 cc.
Chlorure de cadmium	1 gr. 50
Phosphate de cadmium	0 gr. 20

RÉACTIF B1

Bichlorure de mercure	5 gr.
Sulfocyanure d'ammonium	4 gr.
Sulfocyanure de sodium	1 gr.
Eau distillée.	5 gr.
Bleu de bromophénol	traces.

RÉACTIF B2

Phosphate monopotassique	0 gr. 50
Oxalate d'ammonium	0 gr. 05
Carbonate de potassium desséché	1 gr.
Sulfocyanure d'ammonium	1 gr.
Eau distillée	7 gr.

RÉACTIF B3

Eau distillée	8 cc.
Acide sulfurique pur	2 cc.

RÉACTIF B4

Chlorure de césium solide.

RÉACTIF B5

Diphénylamine	0 gr. 04
Eau distillée	1 cc. 50
Acide sulfurique pur	8 cc.

RÉACTIF C1

Nitrate d'argent	1 gr. 50
Nitrate de lithium.	0 gr. 50
Diméthylglyoxime	0 gr. 02
Eau distillée	5 gr.

RÉACTIF C2

Ammoniaque pure.

La solution doit être exempte de carbonate et de chlorure. Elle ne doit donner de précipité ou de louche ni avec le réactif C1, ni avec le réactif C3.

RÉACTIF C3

Nitrate de calcium.	2 gr.
Nitrate d'ammonium	1 gr.
Eau distillée	8 gr.

RÉACTIF D1

Nitrate ferrique	2 gr.
Bichromate de sodium.	0 gr. 50
Chlorate de sodium.	0 gr. 50
Eau distillée	10 gr.

RÉACTIF D2

Acétate mercurique	0 gr. 10
Acétate de cobalt	0 gr. 10
Acétate de cadmium	0 gr. 10
Acétate de magnésium	2 gr.
Acétate de sodium	1 gr.
Acide acétique cristallisable	X gouttes
Eau distillée	10 gr.

RÉACTIF D3

Chlorure de platine	0 gr. 50
Eau distillée	5 gr.

RÉACTIF D4

Molybdate d'ammonium pulvérisé.

II. — Propriétés.

En parcourant la liste des divers réactifs cités ci-dessus, nous constatons que la plupart d'entre eux sont composés chacun de plusieurs réactifs simples. Ces derniers présentent un intérêt plus ou moins grand, aussi décrirons nous dans ce chapitre leurs propriétés non pas par ordre d'emploi, mais par ordre d'intérêt. De plus, nous donnerons, à la fin de ce chapitre, un tableau récapitulatif de toutes les réactions classées par ordre d'emploi des réactifs; nous retrouverons d'autre part toutes les réactions classées par éléments à la fin des tableaux d'analyse dans le chapitre intitulé: « *Tableau synoptique des réactions* ».

Un trait particulier de notre méthode est le fait que la recherche des anions se fait simultanément avec celle des cations. Seule, la préparation C ne sert presque exclusivement qu'à la recherche des anions, dont la plupart auront d'ailleurs été déjà déterminés sur les préparations A, B et D. Cependant, pour faciliter notre exposé, nous décrirons séparément les propriétés des cations et celles des anions.

Voyons d'abord les réactifs des cations.

L'anion sulfocyanogène que nous avons introduit dans les réactifs A1 et B1 fournit, surtout associé à certains cations, des réactions microchimiques très importantes. La plus intéressante est la formation de sels doubles cristallisés, colorés ou incolores, dont le type est le sulfocyanure double de mercure et de cobalt, de formule $(\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Co}$. Suivant le cation que nous associerons à l'anion sulfocyanogène nous pourrions donc, à l'aide de cette réaction, déterminer soit le cation Co, soit le cation Hg.

Le réactif B1 renferme, en effet, du **sulfocyanure double de mercure et d'ammonium**, réactif préconisé d'ailleurs par la plu-

part des microchimistes. Ce réactif sert non seulement à la détermination du cation Co, mais aussi à celle des cations Cd, Cu et Zn, voir même des cations Mn et Fe²⁺, lorsque ces derniers sont en solution assez concentrée. Avec les cations Cd, Mn et Fe²⁺ la précipitation se fait mieux en présence d'acide sulfurique, c'est-à-dire après addition du réactif B3.

La réaction inverse, c'est-à-dire la formation de sulfocyanure double de mercure et de cobalt, en partant cette fois du **sulfocyanure de cobalt**, constituant essentiel du réactif A1, permet la détermination du cation mercure. On conçoit fort bien que nous ne pouvions adopter, pour cette réaction, le réactif préconisé par la plupart des auteurs et constitué par un mélange de sulfocyanure d'ammonium et d'acétate de cobalt. Le réactif A1 renferme, en effet, de l'acide silicotungstique qui est précisément le réactif du cation ammonium. Nous avons donc eu recours au sulfocyanure de cobalt qui doit être tout à fait pur et surtout exempt des cations Na et K, ces derniers devant être simultanément recherchés sur la même préparation A. Ce réactif qui nous a donné d'excellents résultats pour les sels de mercure, permet également l'identification des cations Au, Pt et Pd par formation de sulfocyanures doubles cristallisés.

L'anion sulfocyanogène précipite, en outre, certains cations à l'état de sels simples. C'est ainsi que le réactif A1 permet la détermination des cations Ag, Cu et Pb et le réactif B1 celle des cations Ag, Au et Pb, par formation de sulfocyanures généralement cristallisés.

L'anion sulfocyanogène fournit également une réaction de coloration caractérisant le cation ferrique. La formation de sulfocyanure ferrique se traduit par une coloration rouge ne se produisant cependant ni en milieu alcalin, ni en présence des anions acétique, phosphorique et fluorhydrique, ce qui explique que cette coloration, produite par les réactifs A1 et B1, disparaisse par addition de A2 ou B2 qui renferment de l'anion acétique ou phosphorique. Le cation ferreux pur ne donne de coloration rouge ni avec le réactif A1, ni avec le réactif B1, mais elle se forme après addition successive de B2 et B3. Le réactif B2, grâce à l'anion carbonique et à l'ammoniaque qu'il renferme, forme, en effet, du carbonate et de l'hydroxyde ferreux, dont une partie se transforme plus ou moins rapidement, au contact de

l'air, en hydroxyde ferrique. Ce dernier est alors facilement décelable sous forme de sulfocyanure ferrique par addition de l'acide contenu dans B3.

Citons enfin l'action des oxydants sur l'anion sulfocyanogène, dont une partie se transforme en anion sulfurique. Ce fait peut avoir une importance, lorsqu'on se trouve en présence de cations précipitant par l'acide sulfurique, ce qui est le cas des cations Ba, Ca, Sr et Pb.

Un autre réactif, non moins important, est fourni par l'**anion iode** que nous avons introduit dans A2. Ce réactif précipite à l'état d'iodure une série de corps, soit sous forme cristallisée généralement colorée comme pour les cations As, Hg, Pb, Sb, Sn, soit sous forme amorphe ou microcristalline, c'est le cas des cations Ag, Bi, Cu, Sb et Tl. L'iodure de bismuth se dissout dans un excès d'iodure en donnant une forte coloration jaune due à la formation de l'anion iodobismuthique, BiI_4' .

En ce qui concerne le cation mercure, il a déjà été précipité par le réactif A1 sous forme de sulfocyanure double de cobalt et de mercure. Ce sel double, soumis à l'action de A2, est transformé en iodure mercurique qui lui-même est soluble dans un excès de réactif, sauf toutefois en présence des cations cadmium et cuivre. C'est pour cette raison que nous avons introduit dans le réactif A3 le cation cadmium permettant la reprécipitation à l'état cristallisé de l'iodure mercurique. Cette dernière réaction offre un moyen d'identifier le cation mercure dans une solution iodurée ou bromurée d'un sel de mercure, en particulier du bi-iodure. Dans ce cas, le cation mercure n'est, en effet, précipité ni par le réactif A1, ni par le réactif A2, mais sera précipité par le réactif A3, grâce au cation cadmium.

Enfin, l'anion iode peut servir à déceler la présence d'oxydants et de réducteurs. En effet, les oxydants, en présence d'un iodure et d'un acide, mettent en liberté de l'iode que l'on caractérise à l'état d'iodure d'amidon, en ajoutant quelques grains d'amidon. La détermination des réducteurs ne se fait qu'après addition du réactif A3. Ce dernier qui est un oxydant met, au contact du réactif A2, de l'iode en liberté qui normalement colore instantanément l'amidon en violet. En présence d'un réducteur l'amidon reste incolore, au moins pendant quelques minutes.

Deux autres réactifs, surtout importants pour la recherche des alcalino-terreux, sont fournis par les *anions oxalique et sulfurique*.

L'anion oxalique, que nous avons introduit en proportion très faible dans le réactif B2, précipite soit à l'état d'oxalates simples, soit à l'état d'oxalates doubles de potassium, une série de cations: Bi, Be, Ca, Pb, Sr. Tous ces oxalates précipitent sous forme d'octaèdres plus ou moins gros, que l'on peut à la rigueur distinguer les uns des autres par leur réfringence, ceux de calcium et de strontium étant très peu réfringents.

Mais le meilleur réactif des alcalino-terreux est l'**anion sulfurique** que nous trouverons d'une part dans A2 sous forme de sulfate de zinc, d'autre part dans B3 sous forme d'acide sulfurique. Nous devons justifier l'emploi de ce réactif à deux endroits différents. En comparant la teneur en anion sulfurique des réactifs A2 et B3, nous constatons que dans le réactif A2 elle est très faible par rapport au réactif B3 qui renferme de l'acide sulfurique relativement concentré. Or, les cations Sr et Ba, dont les sulfates sont peu solubles, donnent avec le réactif B3 des précipités peu caractéristiques, par contre le réactif A2, peu riche en anion sulfurique, produit un précipité nettement cristallisé. Inversement, le sulfate de calcium étant relativement soluble, surtout en milieu acide, même acétique, ne précipite que très lentement avec le réactif A2 et seulement avec des solutions de calcium assez concentrées, au contraire avec le réactif B3 sa précipitation est très rapide.

L'anion nitrique, contenu abondamment dans les réactifs A3 et C1, fournit une réaction de contrôle pour le cation baryum en solution assez concentrée. Le nitrate de baryum formé est peu soluble et se dépose sous forme d'octaèdres cubiques incolores. Des cristaux identiques sont également obtenus avec le plomb dont le nitrate est peu soluble en présence d'acide nitrique concentré. Ce dernier se forme par évaporation progressive du réactif A3.

La détermination des cations alcalins se fait surtout par les réactifs de la préparation A.

L'acétate double d'uranium et de zinc en milieu acide acétique qui constitue la base de notre réactif A2, est le réactif par ex-

cellence du cation sodium, avec lequel il donne des cristaux formés d'un acétate triple d'uranium, de zinc et de sodium, de formule : $3 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cette réaction n'est pas empêchée par les cations K et NH_4 . Cependant, le cation K en solution assez concentrée, ainsi que les cations Ba et Sr peuvent précipiter à l'état d'acétate double d'uranium et du cation correspondant.

Une réaction de contrôle intéressante pour le cation Na est fournie par un réactif accessoire, le fluosilicate de zinc qui précipite le cation Na à l'état de fluosilicate de sodium sous forme de cristaux caractéristiques, toutefois en l'absence du cation K dont le fluosilicate est également peu soluble. Ce réactif fournit aussi une réaction de contrôle pour le cation Ba, les cations Ca et Sr ne donnant dans ce cas aucun précipité.

Inversement, **l'acétate double de magnésium et de sodium** qui est contenu dans le réactif D2, permet la détermination du cation uranium à l'état d'acétate triple d'uranium, de magnésium et de sodium.

Pour la détermination des autres cations alcalins nous disposons d'une série de réactifs plus ou moins sensibles. Ce sont *l'acide silicotungstique* contenu dans A1, *l'acide perchlorique* ainsi que le *chlorure de cadmium*, constituants de A3, *l'anion chlorique* dans D1 et enfin *l'acide chloroplatinique* qui constitue le réactif D3.

L'acide silicotungstique donne avec une solution modérément concentrée de cation ammonium de superbes cristaux cubiques constitués par du silicotungstate d'ammonium qui se forme en général lentement sur les bords de la préparation. Il est donc assez soluble, voire même très soluble dans le réactif A3. Par contre les silicotungstates de césium ou de rubidium, très peu solubles, même dans A3, précipitent instantanément sous forme de boules cristallines. Enfin, les cations potassium, baryum, strontium et calcium peuvent, en l'absence des cations ammonium, césium et rubidium, fournir également des silicotungstates, mais qui, beaucoup plus solubles, ne cristallisent que très lentement sur les bords de la préparation.

L'acide perchlorique est le réactif spécifique du cation potassium. Le perchlorate d'ammonium est très soluble et ne précipite,

d'ailleurs sous la même forme cristalline que le perchlorate de potassium, qu'avec des solutions extrêmement concentrées ou par évaporation presque complète. Les cations césium et rubidium, déjà précipités par A1 à l'état de silicotungstates insolubles dans A3, ne fournissent de précipité qu'en présence d'un excès de ces cations. Les perchlorates de césium ou de rubidium alors formés se distinguent cependant facilement du perchlorate de potassium par leurs cristaux dendritiques et squelettiques.

Le chlorure de cadmium (A3) permet de distinguer le cation césium de celui de rubidium. En effet, seule le césium précipite à l'état de chlorure double de cadmium et de césium, à condition toutefois que le césium ne soit pas entièrement précipité par A1 à l'état de silicotungstate insoluble.

Aussi, afin de réussir cette dernière réaction ainsi que celle du perchlorate de césium ou de rubidium, sera-t-il préférable de faire agir A3, sans traitement préalable par A1 et A2, directement sur une goutte d'essai, surtout si la solution est très diluée.

L'anion chlorique (D1) donne un précipité d'allure cristalline semblable avec les cations potassium, césium, rubidium et thallium. Cette réaction est peu sensible.

Par contre, **l'acide chloroplatinique** fournit une excellente réaction de contrôle pour les cations alcalins. Les chloroplatinates formés précipitent tous sous forme d'octaèdres, qui cependant varient de grosseur suivant leur solubilité. Ceux obtenus avec les cations potassium ou ammonium sont assez solubles et se forment lentement, ils sont donc plus gros que les chloroplatinates de césium, rubidium ou thallium qui, peu solubles, précipitent instantanément.

En ce qui concerne le cation Li nous ne possédons pour sa détermination qu'une seule réaction, sa précipitation à l'état de phosphate et carbonate par les anions phosphorique et carbonique contenus dans le réactif B2. Il sera donc bon de faire une réaction de contrôle, soit par le fluorure d'ammonium qui précipite le cation Li à l'état de fluorure cristallisé, soit par la flamme que le lithium colore en rouge.

Un autre réactif intéressant est le **chlorure de césium** qui constitue notre réactif B4. Il fournit une réaction de contrôle pour la recherche du cation Cd qu'il précipite à l'état de chlorure double

de cadmium et de césium, réaction inverse de celle de la recherche du cation Cs. Les cations Bi et Sb précipitent à l'état de chlorobismuthate ou chloroantimoniato de césium, mais il est préférable de transformer ces derniers à l'aide d'un iodure en iodobismuthate ou iodoantimoniato de césium, dont les cristaux, colorés, sont plus caractéristiques. Le cation Sn^{++} précipite également à l'état de chlorostannate. La forme cristalline est différente de celle obtenue avec les cations Bi et Sb, par contre, elle ressemblerait plutôt aux cristaux obtenus avec les cations Al ou Cr, qui précipitent également sous forme d'octaèdres cependant plus gros que ceux du chlorostannate. Il y a ici formation de sulfate double d'alumine ou de chrome et de césium. L'anion sulfurique nécessaire à cette réaction est emprunté à B3 formé d'acide sulfurique dilué. La distinction des cations Al et Cr, en général déjà possible par la coloration de la liqueur primitive, peut également se faire en transformant, dans la préparation C, le cation Cr en anion chromique que l'on caractérise alors facilement à l'état de chromate d'argent.

L'anion phosphorique que nous avons introduit dans le réactif B2, est le réactif par excellence du cation Mg qu'il précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. L'ammoniaque nécessaire se forme par réaction du carbonate de potassium, contenu dans le réactif B2, sur le sulfocyanure d'ammonium contenu dans B1 et B2. Cette réaction est même possible avec une solution acide de magnésium, l'acidité pouvant, en effet, être neutralisée par l'excès de carbonate contenu dans le réactif B2. Parmi les cations de la série isomorphe du magnésium, seuls les cations Mn et Co précipitent à l'état de phosphate d'ammonium et de manganèse, de cadmium ou de cobalt, sous forme de cristaux un peu différents de ceux obtenus avec le magnésium qui eux sont, en réalité, des cristaux mixtes constitués par du phosphate ammoniaco-magnésien et du carbonate de magnésium. Les autres cations isomorphes, Fe et Ni, ne donnent qu'un précipité amorphe ou microcristallin; il en est de même pour les phosphates des cations Al, Be, Cr, Sn^{++} et UO_2 . Par contre, les cations Li et Zn sont précipités à l'état cristallisé.

La diméthylglyoxime est un réactif extrêmement sensible pour l'identification du cation Ni. Sa place est tout indiquée dans le

réactif C1, puisque la nickel-diméthylglyoxime se forme plus facilement en milieu légèrement ammoniacal, que l'on obtient aisément, dans la préparation C, en faisant agir simplement les vapeurs du réactif C2 qui est précisément une solution d'ammoniaque.

L'**anion bichromique** que nous avons introduit dans D1, est un des meilleurs réactifs pour la détermination du cation argent, qui précipite généralement à l'état cristallisé. Ce réactif fournit également une réaction de contrôle pour les cations Hg^+ , Pb et Tl.

Citons comme autre réactif du cation argent l'**anion acétique** contenu dans A2 et D2. La précipitation à l'état d'acétate d'argent ne se fait qu'avec des solutions assez concentrées de sel d'argent.

Il ne nous reste plus qu'à mentionner l'**ammoniaque** qui rentre dans les réactifs B2 et C2. Ce réactif a la propriété de précipiter un certain nombre de cations à l'état d'hydrate ou d'hydroxyde qui généralement sont amorphes ou microcristallins. De ce fait ces réactions, à part quelques-unes, ne présentent que peu d'intérêt et servent surtout de réactions de contrôle.

Voyons maintenant la détermination des anions, qui se fait surtout par la préparation C. Mais on trouvera cependant des réactions de contrôle, pour un grand nombre d'anions, dans les autres préparations.

Le **nitrate d'argent** contenu dans C1 est le principal réactif des anions qui, sauf quelques exceptions, comme les anions nitrique, perchlorique et chlorique, précipitent tous à l'état de sel d'argent. Le précipité est soit cristallisé, soit microcristallin ou amorphe. Dans ce dernier cas, il est insoluble ou soluble dans l'ammoniaque, c'est-à-dire dans le réactif C2. En cas de solubilité, l'évaporation lente de la solution ammoniacale fournit le plus souvent un précipité cristallisé.

Le réactif C1 renferme en outre du **nitrate de lithium** qui permet la détermination de l'anion fluor à l'état de fluorure de lithium cristallisé.

L'**ammoniaque** (réactif C2), outre sa propriété de dissolvant des sels d'argent, peut en présence d'eau oxygénée produire un dégagement d'oxygène susceptible d'oxyder certains produits tels

que les arsénites en arséniates ou le cation chrome en anion chromique qui sont alors plus facilement décelables à l'état de sels d'argent.

Comme second réactif important des anions, nous avons adopté le **nitrate de calcium** qui constitue le réactif C3. Le réactif C3 trouve très bien sa place immédiatement après C2, car il fournit une réaction de contrôle pour l'anion arsénique qu'il précipite, en présence d'un excès de C2 et de nitrate d'ammonium, à l'état d'arséniate ammoniaco-calcique.

Si, dans la préparation C, certaines réactions ne sont pas très nettes, surtout lorsqu'il s'agit d'un mélange d'anions, on trouvera le plus souvent une réaction de contrôle dans les autres préparations.

C'est ainsi, que nous déterminerons l'anion iode d'une part à l'état d'iodure mercurique grâce au cation **mercure** que renferment les réactifs B1 et D2; d'autre part, à l'état d'iodure d'amidon grâce au réactif D1 qui renferme des oxydants en milieu acide permettant ainsi une mise en liberté d'iode. Cette dernière réaction permet également, même en présence d'iodure, la détermination de l'anion brome à l'état, cette fois, de bromure d'amidon. L'anion iode peut enfin être identifié par l'**acide chloroplatinique** (réactif D3) à l'état d'iodo-platinate qui se traduit par une coloration rouge. Ce dernier réactif permet également la recherche de l'anion brome, mais seulement en présence du cation potassium ou ammonium. Le bromoplatinate formé est identique, quant à la forme, au chloroplatinate, mais les cristaux, au lieu d'être colorés en jaune, sont brun foncé.

Le **molybdate d'ammonium**, qui constitue le réactif D4, permet, en présence d'acide nitrique, la détermination des composés oxygénés du phosphore et de l'arsenic. Il se forme, soit à froid, soit à chaud, du phospho- ou arséniomolybdate d'ammonium. Inversement, l'anion **phosphorique**, contenu dans les réactifs A3 et B2, sert à identifier l'anion molybdique par formation de phosphomolybdate.

Le cation **cobalt**, contenu dans le réactif A1, fournit d'une part des produits cristallisés avec l'anion oxalique en solution aqueuse et avec le nitrite de potassium, ce dernier à l'état de nitrite double de cobalt et de potassium; il forme d'autre part des précipités

amorphes, colorés ou blancs, avec un certain nombre d'anions tels que les ferro- ou ferricyanures, les cyanures, phosphates, arsénates, les carbonates, etc... Ces derniers donnent au contact d'un acide (soit les réactifs A1, A2, A3) un dégagement d'acide carbonique visible à l'œil nu (effervescence) ou au microscope (formation de bulles).

Le cation **uranium** faisant partie du réactif A2 donne également, comme le cobalt, des précipités amorphes avec les mêmes anions.

Le cation **mercurique** (réactif B1) est réduit par certains corps à l'état de mercure métallique visible au microscope sous forme de petites gouttelettes grises. L'acide nécessaire à cette réaction est fourni par B3. On peut ainsi déterminer l'anion phosphoreux et l'anion hypophosphoreux.

Associé au cation **Co**, le cation **Hg⁺⁺** (réactif D2) fournit un moyen d'identification de l'anion sulfocyanogène (**SCN'**) par formation de sulfocyanure double de mercure et de cobalt, $(\text{SCN})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Co}$.

Les cations alcalins sodium, potassium, ammonium fournissent des réactions de contrôle pour les anions qui eux-mêmes ont servi (par la réaction inverse) à la détermination des cations alcalins.

C'est ainsi que le réactif B1 renferme d'une part le cation **sodium** donnant un précipité cristallisé avec l'anion fluosilicique, d'autre part, le cation **ammonium** fournissant des sels cristallisés avec les anions chloroplatinique, iodique, oxalique, silicotungstique et tartrique. Le cation ammonium permet également la précipitation du sulfate d'aluminium en solution concentrée, à l'état d'alun d'ammonium.

Le cation **potassium** (réactif B2) déce les anions chlorique et perchlorique, le cation **césium** (réactif B4) précipite à l'état de sels de césium les anions chlorique et tellureux.

Citons enfin les deux réactions colorées : d'une part la **diphénylamine** en solution dans l'acide sulfurique (réactif B5) donne une coloration bleue avec les anions nitrique, nitreux, chlorique; d'autre part, le cation **ferrique** (réactif D1) fournit une coloration rouge avec l'anion sulfocyanogène. Le cation fer-

rique est également un réactif extrêmement sensible pour la détermination de l'anion ferrocyanogène qu'il précipite à l'état de bleu de Prusse. La même réaction peut être obtenue d'une part avec l'anion ferricyanogène que l'on oxyde préalablement par l'eau oxygénée, d'autre part avec l'anion cyanogène que l'on transforme en ferrocyanure à l'aide de sulfate ferreux.

III. — Tableau récapitulatif des réactions

Ce tableau donne un aperçu rapide sur les éléments pouvant être déterminés par les réactifs adoptés dans notre système d'analyse. Pour l'établissement de ce tableau nous divisons les réactifs en leurs constituants suivis des éléments déterminés que nous classons en trois groupes:

1° Eléments déterminés par la formation d'un précipité cristallisé;

2° Précipité microcristallin ou amorphe;

3° Réactions diverses: de coloration, à dégagement gazeux,

Réactif A1

SCN':

Précipité cristallisé:

Ag, **Cu**, **Pb**,

Précipité microcristallin ou amorphe:

Hg', MnO₄', **SeO₃'**, Tl.

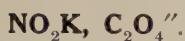
Réactions diverses:

Fe''': coloration rouge sang.

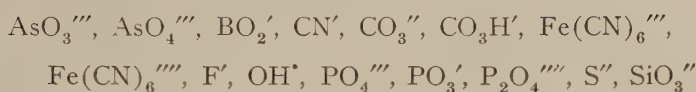
Oxydants: transformation de SCN' en SO₄'' qui peut précipiter Ba, Ca, Pb et Sr à l'état de sulfates.

Co:

Précipité cristallisé:

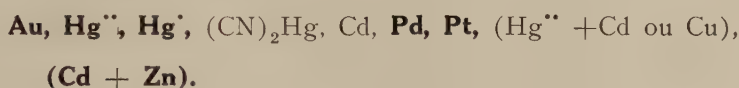


Précipité microcristallin ou amorphe:



(SCN)₂Co:

Précipité cristallisé:



Si(W₂O₇)₆H₈:

Précipité cristallisé:



Précipité microcristallin ou amorphe:



Réactions diverses:

L'acide met en liberté: CO₂: CO₃'', **CO₃H'**.

Br: **BrO₃'**, Br' + oxydant.

I: **IO₃'**, I' + oxydant.

NO: NO₂'.

Réactif A2

I':

Précipité cristallisé:

Pb, TeO₃', Hg^{''}

(AsO₃^{'''}, As^{'''}, Hg^{''}, **Sb, Sn^{''}, Sn^{'''}**): la précipitation ne se fait en général qu'après action du réactif A3.

Précipité microcristallin ou amorphe:

Ag, **Bi** (avec coloration jaune), Cu, Hg', Hg^{''}, Pb, Sb, Tl.

Réactions diverses:

Oxydants: Mise en liberté d'iode colorant l'amidon.

SO₄^{''}:

Précipité cristallisé:

Ba, Sr, Ca, Pb.

CH₃COOH:

Précipité cristallisé:

Ag.

Précipité microcristallin ou amorphe:

F': Mise en liberté de HF qui attaque la lame de verre.

Réactions diverses:

Effervescence, dégagement de: CO₂: **CO₃^{''}**.

NO: NO₂'.

Br: BrO₃'.

UO₂:

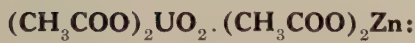
Précipité microcristallin ou amorphe:

AsO₃^{'''}, AsO₄^{'''}, MoO₄^{''}, PO₄^{'''}, PO₃', P₂O₄^{'''}.



Précipité cristallisé:

Ba, **Sr**, **K**, **Na**.



Précipité cristallisé:

Na.

Réactif A3



Précipité cristallisé:

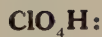
Ba, **Pb**, **F'**.

Précipité microcristallin ou amorphe:



Réactions diverses:

Réducteurs: L'amidon qui est traité successivement par les réactifs A2 et A3, reste incolore.



Précipité cristallisé:

K, **Cs**, **Rb**.



Précipité cristallisé:

HgI₂, **Hg''** (action de A2 et A3).

CdCl_2 :

Précipité cristallisé:

Ca.

PO_4''' :

Précipité cristallisé:

MoO_4'' .

Réactif B1

$(\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot \text{SCNNH}_4$:

Précipité cristallisé:

Co, Cu, Zn;

Cd, Fe'', Mn: la précipitation n'a en général lieu qu'après action du réactif B3.

SCN':

Précipité cristallisé:

Ag, Au, **Pb.**

Précipité microcristallin ou amorphe:

MnO_4' , SeO_3' , SiO_3'' , Tl.

Réactions diverses:

Coloration: rouge: **Fe'''**.

jaune: Ti, UO_2 .

Effervescence, dégagement de: Cl: ClO' .

O: H_2O_2 .

CO_2 : $\text{CO}_3\text{H}'$.

Oxydants: Transformation de SCN' en SO_4'' qui peut précipiter Ba, Ca, Pb et Sr à l'état de sulfates.

Hg⁺⁺:

Précipité cristallisé:

CN'; I' (surtout après action de B3).

Précipité microcristallin ou amorphe:

CO₃'', CO₃H', OH', S''.

Réactions diverses:

Mise en liberté de Hg métallique, surtout après action des réactifs B2 ou B3: Hg', PO₃H'', PO₂H₂', Sn'', Ti.

NH₄:

Précipité cristallisé:

ClO₄' (concentré), IO₃', **Pt**, **Fe₂(CN)₁₀(NO)₂''''** (nitroprussiate), **Si(W₂O₇)₆H₈** (acide silicotungstique),

(SO₄)₃Al₂, **VO₃'**, C₂O₄'', **COOH (CHOH)₂COOH**
(acide tartrique).

Na:

Précipité cristallisé:

SiF₆''.

Bleu de bromophénol:

Réactions diverses:

Coloration bleue: **réaction alcaline.**

Réactif B2

C_2O_4'' :

Précipité cristallisé:

Ca, Sr, Pb, Bi.

Précipité microcristallin ou amorphe:

Ba.

K:

Précipité cristallisé:

ClO_3', ClO_4' .

NH_4OH :

Précipité cristallisé:

TeO_4' .

Précipité microcristallin ou amorphe:

Hg.

PO_4''' :

Précipité cristallisé:

MoO_4'' (parfois seulement après action de B_3 , à chaud).

$PO_4''' + NH_4OH$:

Précipité cristallisé:

Mg, Mn, Co, Ni.

CO_3K_2 :

Précipité cristallisé:

Zn.

Réactions diverses:

Effervescence: **Réaction acide.**

PO_4''' , CO_3'' et NH_4OH :

Précipité cristallisé:

Li, Cr, Ba.

Précipité microcristallin ou amorphe:

Al, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Sb, Sn, Ti, UO_2 , **Zr.**

Réactif B3

SO_4H_2 :

Précipité cristallisé:

Ca, **F'** (mise en liberté de HF), Sr, SeO_3'' .

Précipité microcristallin ou amorphe:

Ba, $\text{S}_2\text{O}_3''$, Sn'''' , **Zr.**

Réactions diverses:

Dégagement de NO (caractérisé par B5): **NO_2'**

+ fibres de curcuma, colorées en rose: **BO_2'** .

Coloration rouge sang (par action de B2 et B3): **Fe''**

Réactif B4

CsCl:

Précipité cristallisé:

ClO_3' , TeO_3' , Bi, Cd, Sb, Sn^{++++}

Cs + NaI:

Précipité cristallisé:

Bi, Sb.

Cs + SO_4H_2 (B3):

Précipité cristallisé:

Al, Cr.

Réactif B5

Sulfate de diphénylamine:

Réactions diverses:

Coloration bleue: NO_2' , NO_3' , ClO_3' et certains oxydants.

Réactif C1

NO_3' :

Précipité cristallisé:

Ba.

Diméthylglyoxime:

Précipité cristallisé:

Ni (précipite mieux en milieu légèrement ammoniacal, C2).

Li:

Précipité cristallisé:

F'; **SiF₆''** (en présence de C2).

Ag:

Précipité cristallisé, microcristallin ou amorphe:

Presque tous les anions sauf ClO_3' , ClO_4' et NO_3' .
En solution acide, le sel d'argent ne précipite parfois qu'après action du réactif C2.

Réactif C2

NH₄OH:

Précipité cristallisé:

Cu, ClO_4' , **TeO₄'**; AsO_4MH (M = Mg, Ca, Co, Ni);

PO_4MH (M = Mg, Mn, Co, Ni).

+ **H₂O₂** + **Cl: Cr, AsO₃''', As'''**

+ $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$: Cd, Co, **Mn, Zn**

Précipité microcristallin ou amorphe:

Al, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe'', Fe''', Hg', Hg'', Mg, Mn,
Pb, Sb, Sn'', Sn''', Ti, UO₂, Zr.

Réactions diverses:

Effervescence: H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8''$.

Coloration: bleue: Cu.

brune: Co, Mn.

Réactif C3

Ca:

Précipité cristallisé:

AsO₄''', **CO₃''**, **CO₃H'**, **C₂O₄''**, **COO (CHOH)₂COO''** (tartrate),
IO₃', **PO₃H''**, **SeO₄''**, **SO₄''**; (**SO₃''**, **S₂O₃''**, **S₂O₈''**: ces
anions sont transformés en **SO₄''** par action de C1 ou
de C2, ou par l'air).

Précipité microcristallin ou amorphe:

AsO₃''', **BO₂'**, **F'**, **PO₄'''**, **PO₃'**, **P₂O₄'''**, **SiF₆''**, **SiO₃''**.

Réactif D1

Fe''':

Précipité microcristallin ou amorphe:

Fe(CN)₆'''; (**Fe(CN)'''**, **CN'**).

Réactions diverses:

Coloration: rouge **SCN'**.

bleue: **H₂O₂**, **S₂O₃''**.

Cr₂O₇'':

Précipité cristallisé:

Ag, **Hg***

Précipité microcristallin ou amorphe:

Pb, **Tl**

Réactions diverses:

Mise en liberté: d'iode: **I'**

de brome: **Br'**.



Précipité cristallisé:

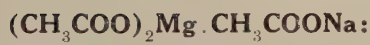
Cs, K, Rb, Tl.

Réactif D2



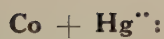
Précipité cristallisé:

Ag.



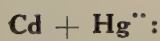
Précipité cristallisé:

UO_2 .



Précipité cristallisé:

SCN'



Précipité cristallisé.

I'

Réactif D3

PtCl₆'' :

Précipité cristallisé :

K, NH₄, Cs, Rb, Tl; **Br'** (en présence de K ou de NH₄).

Réactions diverses :

Coloration rouge : I'.

Réactif D4

MoO₄(NH₄)₂ + NO₃H 1/3 :

Précipité cristallisé :

à froid : **PO₄'''**.

à chaud : AsO₃''', AsO₄''', As''', PO₃H', PO₃', P₂O₃'''.

NO₃H :

Précipité cristallisé :

AsO₃''', AsO₄'''.



CHAPITRE III

MODE OPÉRATOIRE

A) MISE EN SOLUTION

La substance à analyser peut se présenter soit sous forme d'une solution pouvant être soumise immédiatement aux essais préliminaires et à l'analyse proprement dite, soit sous forme d'un solide. Dans ce dernier cas, la mise en solution du corps à examiner s'impose. On en fait une solution à environ 5 à 10 %. Un demi-centimètre cube de solution sera largement suffisant puisque l'analyse complète ne nécessite que 4 à 5 gouttelettes. Si l'on dispose d'une quantité suffisante de produit, la dissolution peut se faire dans un petit tube à essai ou dans une petite capsule. Par contre, avec des quantités infinitésimales de produit, on fera la dissolution de préférence directement sur une lame de verre. On ajoute alors juste la quantité nécessaire de dissolvant, environ 4 à 5 gouttes. Cette manière d'opérer présente le grand avantage de permettre la vérification de la dissolution au microscope, ce qui a une importance pour les corps partiellement solubles. En effet, il est très difficile de constater à l'œil nu leur dissolution et il est alors nécessaire d'évaporer à sec une goutte de dissolvant et de contrôler s'il y a ou non résidu. Cette dernière opération est rendue inutile par l'examen microscopique."

Trois cas peuvent se présenter: les corps à analyser sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides, insolubles dans l'eau et dans les acides. Si l'on a à analyser des mélanges de ces trois sortes de corps, on les séparera en épuisant successivement l'action des différents dissolvants.

Les **dissolvants** seront essayés, d'abord à froid, puis à chaud, dans l'ordre suivant: 1° *eau distillée*, 2° *acide nitrique concentré, puis dilué*, 3° *eau régale*, 4° *fusion alcaline*.

Il faut alors observer, outre la coloration du liquide, le dégagement gazeux, coloré ou incolore, odorant ou inodore, qui peut se produire pendant la dissolution et dont on peut tirer d'importantes conclusions (voir en outre si le dissolvant lui-même ne provoque pas de précipitation ou de transformation).

C'est ainsi que l'**eau** décompose les phosphures, nitrures, carbures alcalino-terreux en donnant lieu à un dégagement de PH_3 , NH_3 ou C_2H_2 . De même les peroxydes alcalins et alcalinoterreux, mis au contact de l'eau, dégagent de l'oxygène. Les sels de bismuth ou d'antimoine qui sont faiblement basiques, précipitent avec l'eau en se transformant en oxysels. Enfin, PCl_5 se transforme complètement en PO_4H_3 .

L'action des **acides** (acide nitrique, eau régale) peut également produire un dégagement gazeux (H_2S ; CO_2 ; HCN ; SO_2) avec ou sans dépôt de soufre) au contact des sulfures, carbonates, cyanures, hyposulfites et sulfites. Tous ces sels ne peuvent donc exister qu'en solution neutre ou alcaline.

L'**acide nitrique** doit d'abord s'employer pur. En présence des cations baryum ou plomb et des arsénites ou arséniures, il se forme alors soit du nitrate de baryum ou de plomb, soit de l'anhidride arsénieux. Ces sels cristallisent généralement sous forme d'octaèdres cubiques se dissolvant par simple dilution. Il est bon de ne pas trop diluer la solution, car une trop grande quantité d'eau pourrait amener la précipitation des nitrates de bismuth ou d'antimoine à l'état d'oxysels. L'acide nitrique peut également précipiter TiO_2 , WO_3 , SiO_2 , et enfin $\text{Sn}(\text{OH})_4$ en portant à l'ébullition. Dans ces derniers cas on sépare le précipité et on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré (acide que l'on n'emploie qu'exceptionnellement).

Dans les composés contenant du soufre, le soufre au contact des acides peut être oxydé partiellement ou totalement en acide sulfurique. Ce dernier peut alors provoquer la précipitation de sulfates insolubles, ceux de baryum, strontium, calcium et plomb.

L'eau **régale**, que l'on emploie rarement, est un dissolvant de certains corps dont les principaux sont: HgS , SnS_2 , AuCl , PtCl_2 , Sb_2O_3 .

Lorsque la substance à analyser est un **métal** ou un **alliage**, on la traite directement par l'acide nitrique concentré. Dans quelques cas exceptionnels on emploiera l'eau régale.

Corps insolubles dans l'eau et les acides.

Pour la mise en solution des corps insolubles, on commence par pulvériser la substance finement (tamis 120). La poudre est ensuite traitée par l'une des méthodes suivantes: 1° *Fusion alcaline* au moyen de soude caustique pure; 2° Traitement au *mélange de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique*.

1° La **fusion alcaline** s'emploie surtout: pour l'analyse des sulfates insolubles (alcalino-terreux, Pb), des oxydes insolubles, des fluorures, etc. Nous ne recommandons pas cette méthode pour l'analyse des silicates insolubles, car, en plus de l'inconvénient d'avoir un précipité gélatineux de silice, il nous est impossible de concentrer fortement la solution, étant donné la forte proportion de soude ajoutée. Pour l'analyse des silicates il sera donc préférable de recourir à la seconde méthode.

Mode opératoire de la fusion alcaline: Faire fondre quelques pastilles de soude caustique dans une petite capsule de nickel. Ajouter une parcelle de poudre à analyser et laisser digérer pendant une quinzaine de minutes ou plus. Après refroidissement, reprendre par de l'acide nitrique, dans un récipient en verre ou en porcelaine, jusqu'à cessation d'effervescence. Ajouter, si nécessaire, un peu d'eau distillée pour dissoudre le précipité formé de nitrate de soude en cas de concentration trop élevée. La solution est prête à l'analyse.

2° Le traitement au **mélange de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique** s'emploie surtout pour l'analyse des *silicates insolubles*. Il présente le grand avantage sur la fusion alcaline d'éliminer la totalité de la silice sans introduire de soude dans la solution. On peut donc sans inconvénient concentrer au maximum la solution.

Mode opératoire: Une partie de poudre est mélangée intimement dans une capsule ou une cuiller de platine avec environ 8 parties de fluorure d'ammonium et une partie d'acide fluorhydrique. On fait digérer (si possible, sous une hotte).

C'est à ce moment que l'on doit **déterminer la présence de silice** qui se volatilisant sous forme d'acide fluosilicique sera caractérisée à l'état de *fluosilicate de sodium*. Il suffit, pour cela, de déposer une goutte de réactif B1 (renfermant le cation Na) sur une lame de verre que l'on expose, en la retournant, au-dessus de la capsule de platine pendant plusieurs secondes. La préparation est ensuite examinée au microscope et on peut y observer les cristaux caractéristiques de fluosilicate de sodium (fig. 13, réaction N° 121).

Après évaporation complète, on chauffe à forte flamme jusqu'à disparition de vapeurs blanches. Le résidu qui renferme les cations à l'état de fluorures, est traité à feu doux (sous une hotte) par de l'acide sulfurique pur. Les fluorures sont transformés en sulfates avec mise en liberté d'acide fluorhydrique volatil. Après évaporation complète, on chauffe de nouveau jusqu'à disparition de vapeurs blanches. On reprend le résidu par de l'acide nitrique dilué. La solution est prête à l'analyse.

B) ESSAIS PRÉLIMINAIRES

1° Réaction au papier de tournesol.

Cette recherche se fait seulement dans les cas où le corps à analyser est une solution ou un corps soluble dans l'eau.

a) La solution a une réaction *neutre*: elle ne contient alors ni acides libres, ni bases, ni sels acides, ou ayant par hydrolyse une réaction acide ou alcaline, ni aucun sel insoluble dans l'eau.

b) La solution a une réaction *alcaline* (le papier rouge de tournesol se colore en bleu) il peut y avoir présence d'hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux, de peroxydes, carbonates, borates, cyanures, silicates, sulfures, zincates, aluminates, molybdates, et tungstates alcalins, ainsi que de l'ammoniaque, des hypochlorites, etc...

c) La solution a une réaction *acide* (le tournesol bleu devient rouge): elle peut contenir toutes les substances solubles dans l'eau et les acides, ainsi que des acides libres.

2° **Evaporation à sec** d'une goutte de liqueur primitive déposée sur une lame de verre. S'il n'y a pas de résidu, présence de produits volatils; en cas de résidu on dilue ou on concentre, si nécessaire, la solution suivant l'importance du résidu. La recherche des sels organiques se fait en calcinant le résidu. (Exceptions: pas de résidu charbonneux avec les acétates, oxalates).

Les produits d'évaporation se présentent souvent sous forme de cristaux, qu'il est nécessaire d'examiner de manière à éviter véritablement leur confusion avec ceux provenant des réactions d'analyse. On recherchera en particulier les cristaux de chlorate de potassium (fig. 17, 31), de nitrate de baryum ou de plomb, ou d'anhydride arsénieux (fig. 23), de sulfate de calcium (fig. 21), d'oxalate de cobalt (fig. 9), des oxalates de strontium ou de calcium (petits octaèdres incolores), d'oxalate ferreux (petits prismes jaunes), de fluosilicate de sodium (corrosion de la lame de verre par les fluorures en milieu acide), de tartrate de potassium ou d'ammonium, etc...

3° **Action de l'eau :** certains sels, décomposables par l'eau se dissolvent dans l'eau acidulée. Leur solution, pas trop acide, précipite quand on l'additionne d'eau en excès (sels de bismuth, d'antimoine, et étain). Cet essai est absolument indispensable car, au cours de l'analyse, tous les réactifs non acides pourraient donner un précipité amorphe qui fausserait les résultats.

C) TECHNIQUE DE LA MÉTHODE

Toute la technique de la méthode consiste à faire agir, sur la goutte d'essai, une série de réactifs à employer dans un ordre bien déterminé. Avant de donner les divers modes d'application des réactifs, nous indiquons les principales règles à suivre, pour diminuer les causes d'insuccès. Ces règles sont les suivantes:

1° **L'addition des réactifs sur la préparation ne doit jamais se faire sur la platine du microscope.** Cette précaution est indispensable à prendre, non seulement pour éviter de souiller les objectifs, mais surtout pour faciliter l'observation macroscopique qui, très souvent, peut fournir de précieuses indications. Il est, en effet, nécessaire de voir ce qui se passe (dégagement gazeux, coloration) au moment même de l'addition du réactif. C'est pour ces raisons que nous recommandons de *faire toutes les manipulations sur un fond blanc* (feuille de papier blanc) exceptionnellement sur un fond noir.

2° **Tenir les diverses préparations A, B, C et D séparées les unes des autres,** à une certaine distance, afin d'éviter l'action de certains corps volatils, contenus dans les divers réactifs, sur les préparations voisines.

3° **Le chauffage d'une préparation** doit se faire avec beaucoup de précaution, afin d'éviter les projections de liquide et surtout une dessiccation complète. Pour y remédier il est bon d'ajouter une goutte d'eau distillée avant de chauffer. Il est également recommandé de laisser refroidir complètement la préparation avant de l'examiner au microscope.

4° L'analyse microchimique demande **une grande propreté** des ustensiles employés: en particulier des lames de verre et surtout des baguettes de verre que l'on lave et essuie convenablement au moins chaque fois que l'on passe à une autre préparation. De même tenir compte de la propreté de l'appareil optique du microscope, surtout de l'objectif que l'on aura soin d'essuyer le plus souvent possible, d'autant plus qu'il se souille assez facilement par les substances volatiles d'une préparation, surtout si elle a été chauffée.

5° **Ne jamais se débarrasser d'une préparation** avant d'avoir complètement terminé l'analyse. Il arrive, en effet, assez souvent que l'on ait à vérifier une réaction passée inaperçue.

I. — APPLICATION DES RÉACTIFS

Voyons maintenant l'application des réactifs. On commence par déposer une goutte de la solution à essayer sur une lame bien propre. Cette goutte doit être bien étalée sur la lame et ne doit pas avoir plus de 5 mm. de diamètre et pas plus d'un mm. d'épaisseur au centre de la goutte. On peut alors faire agir les réactifs sur cette goutte d'essai. La quantité de réactif à ajouter est généralement de l'ordre de grandeur de la goutte d'essai, cependant si l'on a affaire à un réactif dissolvant, c'est le cas des réactifs A3, B3 et C2, on augmente la quantité de réactif à ajouter suivant le degré de solubilité et surtout suivant la quantité du précipité à dissoudre, sans toutefois dépasser 2 à 3 gouttes. Si cette quantité ne suffit pas, il est préférable de diluer la goutte d'essai et de recommencer la réaction.

Il existe plusieurs méthodes d'application des réactifs, en vue de l'analyse microchimique. Aussi est-il très indiqué de suivre strictement ces méthodes, sinon on s'expose à des variations dans l'apparence des formes cristallines obtenues.

Nous aurons à distinguer quatre méthodes différentes: 1° méthode par mélange intime; 2° méthode par diffusion; 3° méthode des réactifs solides; 4° méthode par action d'un gaz.

a) **Méthode par mélange intime.**

Cette méthode consiste à mélanger intimement, à l'aide d'une baguette de verre, la goutte d'essai avec la goutte de réactif en étalant la préparation le plus possible. Lorsqu'il ne se forme pas de précipité, en particulier sur les bords de la préparation, on peut frotter légèrement avec la baguette de verre afin d'amorcer la cristallisation (voir fig. 25), qui dans ce cas n'est souvent pas aussi nette. Cette manière de faire qui rend l'analyse plus rapide au détriment de la beauté des cristaux doit pourtant être évitée le plus possible par les débutants.

b) Méthode par diffusion.

Cette méthode est de beaucoup la plus employée étant donné les bons résultats que l'on en retire. Elle consiste à faire pénétrer, diffuser une goutte de réactif dans la goutte d'essai. Pour cela, on place une goutte d'essai sur une lame de verre. Tout contre cette goutte, on dépose une goutte de réactif qui en s'étalant sur la lame arrive à toucher la goutte d'essai dans laquelle elle pénètre plus ou moins profondément. Si les deux gouttes ne se touchaient pas on s'aide, pour les mettre en contact, d'une baguette de verre sans toutefois frotter sur la lame, afin d'éviter l'inconvénient d'une formation trop rapide des cristaux. Cette manière d'opérer, comme d'ailleurs l'emploi de réactifs solides que nous verrons plus loin, permet la formation d'une série de zones de concentrations différentes parmi lesquelles se trouve, le plus souvent, la concentration optima pour l'obtention de cristaux bien formés. Avant d'ajouter le réactif suivant, et après observation, on mélange intimement, à l'aide de la baguette de verre en frottant, si nécessaire, pour activer la cristallisation. On soumet alors à l'évaporation spontanée pour examiner les nouveaux cristaux qui ont pu se former, en particulier sur les bords de la préparation.

c) Méthode des réactifs solides.

L'emploi des réactifs solides est très pratique et nécessaire dans les cas où le réactif doit être en solution extrêmement concentrée. Il suffit de déposer, à l'aide d'une aiguille en fer de lance ou mieux d'un fil de platine, un petit cristal de réactif solide au centre de la préparation. On doit maintenir la préparation horizontale en la remuant le moins possible. On examine immédiatement sans attendre que le cristal soit complètement dissous. Il se forme à l'intérieur de la goutte des courants qui transportent une solution presque saturée du réactif solide, ce qui permet la cristallisation de certains sels nécessitant pour leur formation une forte proportion de réactif. On doit se méfier des cristaux qui pourraient provenir du réactif solide lui-même lors de sa désagrégation.

d) **Méthode par action d'un gaz.**

Nous n'emploierons cette méthode que dans un seul cas, c'est-à-dire avec le réactif C2, l'ammoniaque. D'ailleurs d'une façon très simple; il suffira de déposer une goutte de C2 à proximité de la goutte d'essai et sans qu'il y ait contact. L'action du gaz ammoniac se fait peu à peu. Cette méthode qui s'emploie surtout dans l'analyse de solutions acides, permet d'obtenir une neutralisation lente et progressive favorisant la formation des produits cristallisés.

II. — OBSERVATION DES PRÉPARATIONS

a) **Observation macroscopique.**

Cet examen simple et rapide consiste surtout à noter, au moment de l'addition des réactifs, soit une coloration du liquide ou du précipité formé, soit un dégagement gazeux, dont on essaye de percevoir l'odeur (Br, CNH, SO_2) et la couleur (Br, NO_2). *Cette détermination doit toujours se faire sur un fond blanc (exceptionnellement (HgI_2) sur un fond noir) et à l'œil nu ; en effet, l'examen microscopique de la coloration d'un liquide ou d'un précipité peut donner lieu à des erreurs d'interprétation. Si rien n'est visible à l'œil nu, on ne pourra cependant conclure à l'absence de précipité qu'après avoir fait un examen microscopique.*

b) **Observation microscopique.**

La technique microscopique est soumise aux règles habituelles de la micrographie. Nous nous bornerons donc à indiquer les règles spéciales à la microchimie. Ces règles sont les suivantes:

1) **Ne jamais incliner le microscope**, la préparation n'étant pas recouverte d'une lamelle de verre. Veiller, au contraire, à ce que le microscope soit posé sur une surface tout à fait plane, de façon à ce que le liquide soit régulièrement réparti sur la lame de verre, lorsque cette dernière repose sur la platine du microscope.

2) **Surveiller le réglage de la lumière en utilisant de préférence la lumière du jour.** Tenir, d'une façon générale, le diaphragme fermé presque au maximum, afin de pouvoir observer les détails de structure des cristaux, surtout incolores, ce qui serait impossible avec une trop forte lumière. On risquerait même de laisser passer inaperçus certains cristaux dont la réfringence est très faible. On donnera, au contraire, le maximum de lumière en ouvrant le diaphragme à fond pour l'observation microscopique de la coloration des cristaux.

3) **Commencer l'examen microscopique par un objectif faible** permettant d'embrasser un champ plus vaste. La mise au point ne présente aucune difficulté lorsqu'il y a un précipité assez abondant et visible à l'œil nu. Dans le cas contraire, on pourra cependant éprouver certaines difficultés à mettre au point. On cherchera alors à mettre au point soit sur une bulle d'air, soit sur les bords de la goutte ou sur les bords de la lame elle-même, soit enfin sur des grains de fécule de pomme de terre ou d'un filament de coton que l'on aura déposés sur les bords de la goutte d'essai. Mais avec un peu d'habitude on arrivera facilement à repérer le bord de la goutte d'essai, à condition, toutefois, de fermer le diaphragme au maximum.

4) **Essuyer le plus souvent possible la lentille frontale de l'objectif** à l'aide d'une peau de chamois douce et sèche. Cette lentille se souille, en effet, assez facilement, en particulier avec les produits volatils (ammoniaque, acides), surtout lorsque la préparation aura été chauffée et insuffisamment refroidie. Ce sont surtout les vapeurs d'acide fluorhydrique qui sont dangereuses pour les objectifs et peuvent même arriver à les détériorer. Aussi, dans les cas où l'on pourra prévoir la formation d'acide fluorhydrique, HF, on fera bien de protéger l'objectif en fixant, à l'aide d'une goutte d'eau (sans bulle d'air), une lamelle de verre bien propre sur la lentille frontale de l'objectif.

Quels sont les endroits de la préparation que l'on doit examiner au microscope ? Ces endroits varient avec le mode d'application des réactifs.

Dans la méthode par mélange intime de la goutte d'essai avec le réactif, on peut avoir soit une précipitation immédiate qui se produit généralement au centre de la préparation, ou sur les en-

droits de grattage, soit une précipitation, plus ou moins lente, commençant le plus souvent sur la périphérie de la préparation et parfois à certains endroits seulement, en particulier là où l'évaporation est la plus rapide. On peut, enfin, avoir les deux cas ensemble, c'est-à-dire précipitation immédiate au centre et précipitation lente sur les bords, les deux précipités étant naturellement différents. Par conséquent, **l'observation microscopique, dans la méthode par mélange intime, devra toujours porter d'abord sur le centre, puis sur les bords de la préparation en ayant soin de l'examiner sur tout son pourtour.**

Dans le cas de la **méthode par diffusion** de la goutte de réactif dans la goutte d'essai, on observe surtout la zone de contact entre les deux liquides qui est parfaitement visible lorsqu'il y a un précipité ou si l'un ou l'autre des deux liquides est coloré. C'est précisément autour de cette zone de contact que se forment les cristaux, soit dans la partie externe, c'est-à-dire du côté de la goutte d'essai, soit dans la partie interne, du côté du réactif lui-même. Ce fait se passe d'une façon régulière pour une réaction donnée, c'est ainsi qu'avec le réactif A2 le cation Pb précipite toujours dans la zone externe alors que le cation Na précipite dans la zone interne; de même avec le réactif B2: le cation Bi du côté externe et les cations Ca, Sr et Mg du côté interne. Par conséquent, **dans la méthode par diffusion, l'observation microscopique devra porter sur les parties externes et internes de la zone de contact entre les deux liquides, sur toute sa longueur, en particulier près des bords de la goutte, où, par suite d'évaporation plus rapide, commence en général la cristallisation.** On ne négligera cependant pas d'examiner également assez loin de la zone de contact, car, pour certains cristaux, la concentration optima de formation peut n'être réalisée qu'assez loin de la zone de contact.

Voyons maintenant la **méthode des réactifs solides**. En premier lieu, il s'agit de repérer au microscope le cristal-réactif avant qu'il ne soit complètement dissous. Les cristaux qui peuvent se former s'observent généralement aux alentours immédiats du réactif.

Il nous reste enfin la **méthode par action d'un gaz**, le réactif C2, solution ammoniacale permettant par ses vapeurs la neutralisation graduelle d'une solution acide. Dans ce cas, **on examine la goutte sur le bord placé le plus près de la goutte de réactif.**

Comme dans la méthode par diffusion il se formera ici également deux zones de précipitation, une zone externe plus ou moins loin du bord de la goutte, où les cristaux mieux formés ne nécessitent pour leur formation qu'une neutralisation partielle de la goutte d'essai acide, une zone interne tout contre le bord de la goutte d'essai qui, à cet endroit, est complètement neutralisée voire même ammoniacale, milieu indispensable pour la formation de certaines formes cristallines (Ni-diméthylglyoxime).

c) **Interprétation de l'examen microscopique.**

Il existe plusieurs réactions où nous aurons à observer un dégagement gazeux (CO_2 , NO_2 , O, N). Ce dégagement se produit généralement avec une effervescence qui n'est pas toujours visible à l'œil nu, mais que, microscopiquement, l'on décèle facilement par la présence de bulles. On peut suivre la formation de ces bulles qui grossissent et finalement disparaissent plus ou moins rapidement; ces phénomènes ne s'observent pas avec les bulles d'air qui, pourtant, ont le même aspect microscopique que les bulles gazeuses. Les bulles d'air ont, au contraire, une forme stable et ne disparaissent pas de la préparation, de sorte qu'il ne pourra y avoir de confusion possible. On se méfiera cependant, dans les essais de dissolution, de l'air inclus dans certains cristaux pouvant parfois simuler un dégagement gazeux.

Mais l'examen microscopique doit surtout porter sur le précipité formé. Avant d'aborder l'étude des précipités se formant dans l'analyse proprement dite, il est absolument indispensable de connaître à fond les formes cristallines pouvant se former en premier lieu sur la périphérie, le plus souvent par dessiccation presque complète de la préparation, ce qui arrive surtout avec les réactifs extrêmement concentrés. On étudiera ensuite les cristaux pouvant se former par évaporation de la goutte d'essai elle-même. Cet essai préliminaire est absolument indispensable, car nous pouvons, en effet, retrouver ces cristaux au cours de l'analyse proprement dite, au moins chaque fois que l'on pousse l'évaporation de la préparation. Il est évident que l'apparition de ces cristaux peut entraîner des confusions.

Voyons maintenant le précipité formé au cours de l'analyse elle-même. Nous avons à distinguer trois formes de précipité :

amorphe, microcristallin et enfin **cristallisé**. Nous désignons par précipité amorphe des masses floconneuses ou gélatineuses, par précipité microcristallin un précipité formé de cristaux minuscules dont on ne peut percevoir nettement la forme cristalline avec un grossissement de $150\times$, grossissement adopté pour notre méthode. Les précipités microcristallins ou amorphes, après détermination de leur coloration à l'œil nu, sont généralement traités par un réactif dissolvant. Celui-ci, soumis ensuite à l'évaporation lente, fournit le plus souvent un précipité cristallisé.

En ce qui concerne les précipités cristallisés, leur examen microscopique ne présente aucune difficulté, surtout lorsqu'il s'agit de cristaux colorés. Quant aux cristaux incolores, il suffit, pour leur détermination, de consulter les planches de microphotographies reproduisant les principales formes cristallines. À notre avis ces reproductions sont plus utiles qu'une longue description cristallographique. Afin de rendre l'emploi de notre méthode possible pour tout le monde, nous nous sommes efforcés de décrire la forme des cristaux le plus simplement possible, en nous basant uniquement sur l'aspect qu'ont les cristaux vus au microscope. Aussi n'avons nous pas indiqué d'une façon constante les systèmes de cristallisation, en particulier pour les formes à texture cristalline se présentant sous l'aspect de boules cristallines ou de sphérolithes. Pour éviter des confusions, nous avons, dans nos tableaux, fait entrer ces formes sous le nom de précipité cristallisé, alors que certains auteurs les classeraient dans les précipités amorphes.

La forme des cristaux est le plus souvent constante pour un élément donné, il peut cependant y avoir de légères variations, surtout dans la dimension des cristaux, variations dues soit à la vitesse de cristallisation soit à des différences de concentration. Aussi la mesure de la grosseur des cristaux est-elle en général inutile en vue de la distinction des cristaux. Dans l'analyse de mélanges de sels la variation de la forme cristalline est parfois assez sensible, en particulier lorsque l'on est en présence de plusieurs éléments donnant chacun, à l'état pur, une cristallisation différente avec un seul et même réactif. Le mélange de ces éléments donne, au contact de ce réactif, des cristaux mixtes à forme intermédiaire (ex.: sulfocyanure de mercure, de zinc et de cadmium), ou bien c'est seulement la forme la moins soluble qui apparaît,

exemple: les silicotungstates de Cs, Rb, NH_4 , K, Ca, Sr, Ba, par ordre de solubilité, les sels de Cs, Rb et de NH_4 , étant les moins solubles empêcheront donc la cristallisation des sels de K, Ca, Sr et Ba, beaucoup plus solubles. Il existe également des séries isomorphes d'éléments qui tous donnent avec un réactif déterminé les mêmes apparences, les cristaux formés ne différant que par leur degré de solubilité. Les cristaux les plus solubles se forment plus lentement et sont de ce fait plus gros. Exemple: les chloroplatinates de Tl, Cs, Rb, K et NH_4 , les deux derniers étant les plus solubles fournissent les cristaux les plus volumineux. Il est évident que de telles réactions ne pourront guère servir à distinguer ces éléments mélangés entre eux.

Etant donné que la plupart des réactifs employés dans notre méthode sont des réactifs composés, un seul et même réactif pourra donc fournir, en particulier dans l'analyse de mélanges de sels, un précipité composé de plusieurs formes différentes, soit toutes à l'état cristallisé, soit les unes cristallisées, les autres amorphes. Il ne faudrait cependant pas croire que cette multiplicité de formes cristallines sur une même préparation rende beaucoup plus difficile l'interprétation de l'examen microscopique, car ces diverses formes cristallines sont en général d'aspect suffisamment différent pour pouvoir être distinguées facilement les unes des autres et de plus ne se forment généralement pas simultanément.

En résumé, l'interprétation de l'examen microscopique ne présente aucune difficulté. Il est cependant indispensable que les débutants se familiarisent avec les formes cristallines décrites dans les tableaux ou reproduites sur les planches photographiques et ils y parviendront très rapidement en effectuant séparément chacune des réactions d'analyse sur des sels simples connus.

CHAPITRE IV

TABLEAUX D'ANALYSE

Leur Emploi.

Maintenant que nous avons décrit les réactifs, leurs propriétés, ainsi que la technique à suivre pour l'obtention de bonnes préparations, nous pouvons aborder la méthode d'analyse proprement dite. Après l'exécution des essais préliminaires, que nous avons réduits au minimum, on peut procéder immédiatement à l'analyse en suivant des tableaux d'analyse qui sont au nombre de six :

1. **Tableau des manipulations;**
2. **Tableau A** (préparation A);
3. **Tableau B** (préparation B);
4. **Tableau C** (préparation C);
5. **Tableau D** (préparation D);
6. **Tableau synoptique des réactions.**

Le premier tableau contient uniquement le détail des manipulations successives à effectuer sur chacune des préparations A, B, C et D, ainsi que la description des résultats possibles de ces opérations. Un numéro de renvoi permet d'après le résultat de la réaction de se référer à un groupe bien défini des autres tableaux A, B, C, D qui conduisent à la détermination des anions

et des cations. Seul ce premier Tableau des Manipulations doit être suivi en entier pour l'analyse d'un corps et correspond ainsi aux tableaux dichotomiques de l'analyse qualitative usuelle. Il joue en quelque sorte le rôle d'une table des matières renvoyant à l'un ou l'autre des autres tableaux qui eux sont classés par ordre des réactifs ajoutés successivement dans une même préparation.

Par exemple, l'analyse d'une substance a donné, par addition du réactif A1 à la préparation A, un précipité cristallisé noirâtre auquel correspond le numéro 10 qui nous renvoie à un sous-groupe (A1da) du Tableau A. En nous reportant au numéro 10 du Tableau A, où nous trouvons, en premier lieu, une description plus complète du produit de réaction, nous constatons qu'il s'agit du cation cuivre. Nous y trouvons de plus un certain nombre de numéros entre crochets renvoyant à l'un ou à l'autre des quatre tableaux A, B, C, D. Chacun de ces numéros correspond à une autre réaction caractérisant le cuivre et constituant ainsi des réactions de contrôle. C'est ainsi que devant le cation Cu nous trouvons les numéros suivants: [50, 66, **110**, (251, 271)]. Ceci veut donc dire que, pour la détermination du cation cuivre, nous trouverons des réactions de contrôle: 1° aux numéros 50 et 66 dans la préparation A; 2° au numéro **110** dans la préparation B, réaction importante, puisque en caractères gras; 3° aux numéros 251 ou 271 (les parenthèses signifient: l'une ou l'autre) dans la préparation C.

Dans les tableaux d'analyse l'élément déterminé a été désigné par son symbole, s'il s'agit d'un cation, ou par sa formule chimique dans le cas des anions. En ce qui concerne leur dénomination française, nous la trouverons dans le tableau synoptique des réactions. Le produit de la réaction, chaque fois qu'il pourra s'exprimer par une formule, se trouvera soit dans les tableaux d'analyse eux-mêmes, soit dans le tableau synoptique des réactions.

Ce **tableau synoptique des réactions** sera utilisé surtout dans le cas de l'analyse ou de la vérification d'un produit connu. Il est alors, en effet, inutile, dans une telle analyse, sauf évidemment si l'on a à rechercher les impuretés, d'exécuter toutes les manipulations; il suffira, au contraire, de faire les réactions strictement

nécessaires, que nous trouverons précisément dans le tableau synoptique des réactions. Dans ce tableau, les divers éléments, divisés en cations et anions, sont classés par ordre alphabétique, et sont suivis de toutes leurs réactions indiquées par le réactif, le numéro de la réaction, le produit de la réaction et les remarques. Pour la vérification d'un produit, il suffira donc d'effectuer les principales réactions propres au cation et à l'anion recherchés. Cette façon d'opérer évitera, d'une part, de faire toutes les manipulations, d'où gain de temps, d'autre part, d'omettre certaines réactions plus ou moins importantes.

ANALYSE PROPREMENT DITE

Le produit à analyser étant supposé dans les conditions nécessaires à l'analyse, c'est-à-dire à l'état de solution, nous pouvons donc procéder à son analyse.

Plusieurs cas peuvent se présenter:

1° Le corps à analyser est connu, il s'agit simplement de vérifier son identité;

2° Nous ne connaissons rien du produit à analyser;

3° Nous avons un mélange de sels à l'état solide et nous désirons savoir la nature exacte des divers sels entrant dans la composition du mélange.

1° Pour **vérifier l'identité d'un corps connu**, on consulte simplement le tableau synoptique des réactions (voir exemple p. 122) dans lequel on choisit une ou plusieurs réactions pour chaque élément, cation et anion. Il suffit alors d'exécuter ces réactions en vue de la vérification du produit.

2° **Nous ne connaissons rien du corps à analyser.** — Dans ce cas, après avoir exécuté les essais préliminaires, nous abordons l'analyse proprement dite en suivant le tableau des manipulations, qui lui-même nous renvoie aux tableaux A, B, C ou D en vue de la détermination des divers éléments. Pour faciliter l'analyse et surtout pour ne pas oublier de réactions de contrôle, il sera bon de faire, pour chaque analyse, un tableau, suivant le

modèle ci-contre, dans lequel on notera, d'une part, les éléments au fur et à mesure de leur détermination, d'autre part, toutes les réactions de contrôle propres à ces éléments.

Ce tableau de contrôle est surtout nécessaire pour l'analyse des mélanges de sels (voir exemples d'analyses, page 154). Grâce à ce tableau nous voyons, en effet, immédiatement que certains éléments peuvent avoir des réactions de contrôle communes dont on ne tiendra évidemment pas compte comme n'étant pas alors spécifiques.

Prenons comme exemple l'analyse d'une solution de sulfate de cuivre dont nous sommes sensé ignorer la composition. Nous procédons aux essais préliminaires, c'est-à-dire détermination de la réaction au papier de tournesol et évaporation à sec d'une goutte de solution à essayer. Nous notons les observations faites au cours de ces essais dans la rubrique: « Remarques » du tableau ci-dessus. Nous pouvons aborder ensuite l'analyse proprement dite en suivant strictement le tableau des manipulations.

Nous plaçons une goutte de solution sur quatre lames de verre, ce sont les préparations A, B, C et D.

Nous commençons par la préparation A dans laquelle nous déposons quelques grains d'amidon. À l'observation microscopique ces grains ne prennent aucune coloration. Nous ajoutons une goutte de réactif A1 que nous mélangeons intimement à la goutte d'essai. En observant les bords de la préparation nous assistons à la formation d'un précipité noirâtre ou pourpre foncé. En consultant le Tableau des Manipulations nous trouvons cette forme dans le sous-groupe Ald² et suivie du numéro 10. Nous passons au chiffre correspondant du tableau A. Après avoir vérifié la forme cristalline: boules cristallines et le produit de la réaction: $(\text{SCN})_2\text{Cu}$, nous concluons à la présence du cation Cu. Reprenons le tableau de contrôle sur lequel nous notons dans la première rubrique le cation « Cu » et sur la même ligne, dans la colonne A1, le chiffre 10 surmonté d'un signe + ce qui signifie que la réaction N° 10 est positive. Les réactions de contrôle pour le cation Cu sont également indiquées devant l'élément déterminé. Nous trouvons, en effet, les numéros [50, 66, **110**, (251, 271)] dont les chiffres sont également notés dans les colonnes correspondantes du tableau de contrôle. Au fur et à mesure que l'on

	A			B					C			D				Remarques
	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	
Eléments déterminés	1-46	50-67	70-86	101 -139	140 -159	170 -189	190 -196	197	201 -247	250 -277	280 -290	301 -308	310 -313	315 -317	320 -322	
Cu	+ 10	+ 50.66		+ 110						+ (251, 271)						
SO ₄ ''									+ 206		+ 280					

effectue ces réactions, on met sur le chiffre soit le signe +, soit le signe —, afin d'indiquer si la réaction est positive ou négative. Il ne faudrait pas croire qu'il est nécessaire que toutes ces réactions de contrôle soient positives pour pouvoir conclure à la présence d'un élément déterminé; il arrive, en effet, en particulier dans l'analyse de mélanges de sels, que certaines réactions secondaires, dont la réussite dépend de la concentration de la goutte d'essai, soient négatives.

Lorsque nous avons à analyser un mélange de sels ou à rechercher les impuretés d'un sel, il est indispensable de suivre strictement les tableaux d'analyse et de faire toutes les réactions (sauf cependant celles que l'on juge impossibles par la présence des éléments déjà trouvés).

Il n'en est pas de même, lorsque nous savons avoir affaire à l'analyse d'un sel simple. Une fois le cation trouvé, on peut, en effet, procéder immédiatement à la recherche de l'anion, en s'adressant d'abord à la préparation C. On pourra ensuite, s'il y a lieu, vérifier les réactions de contrôle, se trouvant réparties dans les trois autres préparations.

Dans le cas particulier de notre analyse, nous trouverons, avec la préparation C, un précipité cristallisé au N° 206 et au N° 280. Ces deux réactions nous font conclure à la présence de l'anion SO_4 que nous pouvons inscrire dans le tableau de contrôle, ainsi que les deux réactions ayant permis la détermination de l'anion.

L'analyse d'un mélange de sels n'est pas beaucoup plus compliquée que celle d'un sel simple. Dans certains cas, il est cependant indispensable de connaître à fond la méthode, afin de pouvoir juger que la présence de tel ou tel élément déforme ou même empêche telle ou telle réaction. C'est alors que les réactions de contrôle deviennent particulièrement intéressantes car, en général, les conditions d'empêchement ne seront pas les mêmes pour toutes ces réactions. Nous donnerons une analyse détaillée d'un mélange de sels assez complexe dans les exemples d'analyse (voir p. 146).

3° Nous avons à **analyser un mélange de sels solides** et nous désirons **savoir la nature exacte des divers sels** entrant dans la composition de ce mélange. Voici la technique à suivre.

On prélève une partie de poudre que l'on met en solution avec laquelle on exécute une première analyse globale.

Puis on étale un peu de poudre sur une lame de verre bien propre, sous une épaisseur aussi faible que possible, de façon à ce que les grains soient nettement séparés les uns des autres. On examine ensuite au microscope à un faible grossissement et à l'aide d'une aiguille ou mieux d'un fil de platine que l'on peut humecter d'une trace de glycérine, on essaie de séparer les grains ayant un aspect différent. Il sera bon d'enlever, dans la mesure du possible, les cristaux minuscules restant fixés sur les grains. Cette technique, évidemment un peu délicate, sera d'autant plus difficile que la poudre sera plus fine. Le microscope polarisant pourra, dans ce cas particulier, rendre de précieux services.

Sur chaque grain ainsi séparé on fait une analyse spéciale en se basant, pour le choix des réactions, sur les résultats obtenus par l'analyse globale. Avec une poudre trop fine il est naturellement nécessaire, surtout s'il s'agit d'appliquer des réactions à sensibilité réduite, de faire chaque analyse sur plusieurs grains de même aspect.

Prenons un exemple. L'analyse globale d'un mélange de sels donne les résultats suivants: cations Na, Ca; anions Cl', PO₄'''. Si nous cherchons quels sont les sels pouvant exister dans ce mélange, nous constatons que nous pouvons avoir affaire à sept cas différents:

1^{er} cas: NaCl; (PO₄)₂CaH₄.

2^{me} cas: CaCl₂; PO₄Na₂H.

3^{me} cas: NaCl; (PO₄)₂CaH₄; CaCl₂.

4^{me} cas: NaCl; (PO₄)₂CaH₄; PO₄Na₂H.

5^{me} cas: (PO₄)₂CaH₄; CaCl₂; PO₄Na₂H.

6^{me} cas: NaCl; CaCl₂; PO₄Na₂H.

7^{me} cas: NaCl; (PO₄)₂CaH₄; CaCl₂; PO₄Na₂H.

Comme nous le voyons d'après ce tableau, la poudre pourra donc renfermer deux, trois ou quatre sels. Ces sels seraient constitués par du chlorure de sodium, du phosphate de chaux, du

chlorure de calcium ou enfin par du phosphate de soude. Comme nous avons affaire à des sels simples, nous n'emploierons pour chaque ion qu'une seule réaction: la réaction 56 pour Na, 58 pour Ca, 230 pour Cl' et enfin 320 pour PO_4''' . Nous n'utiliserons donc pour chaque analyse qu'au maximum trois gouttes d'essai. Et même une seule goutte assez concentrée pourrait suffire dans ce cas particulier, de même qu'un seul réactif, le réactif A2, à condition que nous opérions sur une solution aqueuse. Nous pouvons, en effet, déterminer, à l'aide de ce seul réactif, les cations Na [56] et Ca [58], ainsi que l'anion PO_4''' [67]. Cette dernière réaction est certes secondaire et non spécifique, mais peu importe puisque nous savons par l'analyse globale les éléments à rechercher. En ce qui concerne l'anion Cl' nous le déterminerons par déduction, c'est-à-dire que si la réaction 67 est négative nous admettrons la présence de l'anion Cl'.

I. — TABLEAU DES MANIPULATIONS

Pour faciliter l'emploi de ce tableau, nous avons cru nécessaire de l'imprimer séparément sur une feuille pliée qui se trouve à la fin de l'ouvrage. Il sera bon de l'extraire de l'ouvrage et de l'afficher comme tableau mural.

Nous donnons ci-contre une photographie de ce Tableau des Manipulations accompagnée du microscope, de la boîte à réactifs et des 4 lames de verre qui symbolisent la simplicité de notre méthode.

TABLEAU DES MANIPULATIONS

Prendre quatre jattes de vases bien propres. Déposer sur chacune d'elles une petite goutte de la solution à analyser; ce seront les préparations A, B, C, et D.

Placer chaque une chacune de ces préparations les flâtes correspondantes les uns après les autres dans l'ordre indiqué.

Observer (*) avec chaque addition de réactif, s'il y a eu, ou non, un changement.

PRÉPARATION:

[illegible]

II. — TABLEAU A

(Préparation A)

A1: $[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6\text{H}_8; (\text{SCN})_2\text{Co}]$.

Amidon coloré (*) en:

jaune brun	Br	1
bleu violacé ou rouge lie de vin.....	I	2

(*) Les grains d'amidon peuvent changer de forme au contact de certains produits: acides ou alcalis forts, hypochlorites, etc.... Par la suite l'amidon doit, *normalement*, rester incolore avec les réactifs A1 et A2, mais *doit se colorer* en bleu violacé avec A3.

a) EFFERVESCENCE (voir 6*):

assez forte (CO_2) avec précipité amorphe (CO_3Co) [101, 134, 229, 237, 287]	$\text{CO}_3\text{H}'$	3
très lente (quelques bullès gazeuses, visibles au microscope) [6*]:		
— (CO_2) avec précipité amorphe blanc (CO_3Co) [(41, 51), 134, 237, 287]	CO_3''	4
— (NO_2) pas de précipité amorphe [21, 50, 51, 170, (212, 242)].....	NO_2'	4

b) AMIDON COLORÉ en:

bleu violacé ou rouge lie de vin; voir:

— [122, 236, 283]	IO_3'	5
— [178, 246, 304, 311, 315].....	$\text{I}' + \text{oxydant}$	5

jaune brun (se colorant en bleu violacé par A2 [50]); odeur de brome; voir:

— [50, 51, 242]	BrO₃'	6
— [50, (243, 246), 304* , 316]	Br' + oxydant	6

(*) Avec les anions BrO₃', CO₃'', IO₃' et NO₂' la mise en liberté de Br, CO₂, I et NO₂, amorcée par le réactif A1 et parfois peu visible, se continue généralement par addition de A2 et A3. D'un autre côté la mise en liberté d'iode peut parfois se traduire par la formation d'un précipité microcristallin noirâtre (petits losanges).

c) COLORATION:

rouge sang ((SCN)₃Fe) jaune brune avec A2, pouvant redevenir rouge avec A3

[102, 172*, 270]	Fe'''	7
------------------------	--------------	---

bleue (*) ((CNO)₂Co):

— avec précipité amorphe ((CN) ₂ Co) insoluble dans A2 et A3.. [128, 245, 306*]....	CN'	8
— pas de précipité amorphe; par évaporation cristaux aplatis bleus [238]....	CNO'	9

(*) Les cyanures (CN') renferment presque toujours de l'anion cyanique (CNO') en plus ou moins grande quantité, d'où la coloration bleue plus ou moins forte. Se méfier de la coloration bleue que peuvent donner certains acides forts.

d) PRÉCIPITÉ (soluble dans un excès de A1: Ag [(31,45)] :

a) *cristallisé*:

noirâtre ou pourpre foncé, en boules cristallines ((SCN)₂Cu) .. [50, 66, **110**, (251, 271)].

Cu 10

brun, en boules cristallines ((SCN)₂Co, (SCN)₄Pt) et coloration brune [111].

Pt 11

rose chair, en prismes $((\text{SCN})_2\text{Co} \cdot (\text{SCN})_3\text{Pd})$
et coloration brune, avec A2 coloration
rouge; avec A3 lamelles minces roses [239] **Pd** 12

rouge orangé:

— cristaux étoilés à quatre branches et microcristaux $((\text{SCN})_2\text{Co} \cdot (\text{SCN})_3\text{Au})$; coloration rouge orangée [108].. **Au** 13

— octaèdres quadratiques, tables carrées et microcristaux (HgI_2) solubles dans un excès de A2 sauf en présence de Cd ou Cu $\text{Hg}^{++} + \text{IO}_3^-$ 14

bleu:

— fig. 2, sur les bords $(\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6\text{K}_8)$:
- précipité amorphe . [8, 128, 245, 306*].. CNK 15
- pas de précipité amorphe [21] NO_2K 15

— fig. 10; avec A2 précipité rouge orangé (HgI_2) en octaèdres ou microcristaux insolubles dans un excès de A2 [(55, 65)].. $\text{Hg} + \text{Cd}$ 16

— lamelles allongées, aiguilles ou rosettes épineuses (*): $((\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Co})$ [(55, 65), 73, 275] **Hg⁺⁺** 17

(**)

(*) Les cristaux bleus de la réaction 17 peuvent être accompagnés:

1. d'un précipité amorphe blanc (SCNHg) qui + A2 devient jaune (HgI) [66], puis + A3 donne des cristaux rouge orangés [73], (HgI_2) [66, 73, 136, 270, 305] **Hg⁺**
2. de rosettes grisâtres [207].. $(\text{CN})_2\text{Hg}$

(**) En présence du cation Hg^{++} les cristaux de AgCl changent de forme (voir 230*).

— grands prismes associés en rosettes: ((SCN) _n CoCdZn)	Zn + Cd	18
— arborescences (seulement par évaporation prolongée):		
- rares ((SCN) _n CoCd) [(117, 181) , 157, 192 , 276]	Cd	19
- abondantes (sel de Co desséché)	Réactif A1	19

jaune ou verdâtre:

— petits cristaux plus ou moins arrondis (silicomolybdate) [(141, 176), 231]..	MoO ₄ ''	20
— petits octaèdres jaunes, lents à se former [(NO ₂) ₆ CoK ₃] . [15, 50, 51, 170 , (212, 242)]	NO₂K	21
— en touffes verdâtres ((SCN) ₄ HgCu); avec A ₂ précipité rouge orangé (HgI ₂) insoluble dans un excès de A ₂ . . . [(55, 65)]	Hg + Cu	22
— grands cristaux prismatiques:		
- et microcristaux rouges (Se) [133, 175, 240, 277]	SeO₃''	23
- pas de cristaux rouges . . . [113, 233]..	VO ₃ '	24

incolore:

— fig. 1, petits cubes et rhombododécaèdres (Si(W ₂ O ₇) ₆ (NH ₄) ₈), voir 83* . . . [317]..	NH₄	25
---	-----------------------	----

(*) Pour l'interprétation des résultats se méfier des vapeurs ammoniacales de la salle, où l'on travaille, et surtout des vapeurs du réactif C₂ (ammoniaque), qui peuvent, en effet, agir sur A₁ et même sur B₁. Aussi aura-t-on soin de *n'ajouter C₂ dans la préparation C qu'après avoir terminé les préparations A et B.*

— petits cristaux plus ou moins arrondis, se formant :		
- instantanément (Si (W ₂ O ₇) ₆ M ₈ : M = Cs, Rb, NH ₄) ; réaction 83 :		
- positive [308, 317] ..	Cs ou Rb	26
- négative. [317] ..	NH ₄	26
- lentement (SO ₄ Sr). [50, 148] ..	(Sr + oxydant)	26
— fig. 2, sur les bords (Si (W ₂ O ₇) ₆ K ₈) (pas en présence de Cs, Rb et un excès de NH ₄) [61, 81 , 308, 317]	K	27
— fig. 7, prismes à grand relief : ((SCN) ₂ Pb) [53 , 85, 120 , 185, 267, 275, 307]	Pb	28
— fig. 9, petits prismes souvent maclés : (C ₂ O ₄ Co) [118, 242, 285]	C₂O₄''	29
— fig. 21, prismes à faces terminales obliques ou aiguilles fasciculées se formant lentement sur les bords (SO ₄ Ca, 2H ₂ O) [50, 148]	(Ca + oxydant)	30
— cristaux aiguillés grisâtres provenant d'un précipité amorphe (SCNAg) [60, 66, (119, 139), 305 , 312]	Ag	31
— cristaux hexagonaux sur les bords (Si(W ₂ O ₇) ₆ M ₈)	Ca, Sr ou Ba	32

β) microcristallin ou amorphe :

noir brun :

— microcristallin (CoS) [132, 228] ..	S''	35
— amorphe (MnO ₂) ; décoloration de la goutte d'essai violette . [131, 180, 226] ..	MnO₄'	36
verdâtre (Fe(CN) ₆ Co ₂) [246, 306] ..	Fe (CN) ₆ '''	37

rougeâtre:

— amorphe (sel de cobalt); voir:

- [222, **306***] $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ 38
- [**112**, 197, 222, **306***] $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\text{NO}_2)_2''''$ 38

— microcristallin, pouvant cristalliser à la longue (Se); en outre grands cristaux jaunâtres [133, 175, 240, **277**]..

SeO_3'' 39

blanc, violacé ou autre (sel de Co); *traité par A2 et A3:*

— soluble; réaction (au tournesol) de la goutte d'essai:

- neutre ou acide AsO_3''' , AsO_4''' , PO_4''' , PO_3' , $\text{P}_2\text{O}_4'''$ 40

- alcaline; avec A1, A2 ou A3:

- effervescence (CO_2). [134, 237, 287].. CO_3'' 41

- pas d'effervescence. BO_2' ,

Hydroxydes alcalins
ou alcalino-terreux 42

— insoluble; précipité:

- gélatineux (SiO_2) ... [138, 242, **288***].. SiO_3'' 43

- en gouttelettes à odeur de soufre (S)
[70, 187, **225**, 280, 303]..... $\text{S}_2\text{O}_3''$ 44

- amorphe ou microcristallin blanc qui, par action de A2:

- devient jaune [66]; voir:

[139, **307**, 317] Tl 45

[60, (119, 138), **305**, **312**] Ag 45

- reste blanc; voir:

[**83***, 308, 317] Cs ou Rb 46

[128, 245, 306*] CN' 46

[50, **86**, 157] Ba + oxydant 46

[**182**, **214**, 288] F' 46

A2: $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_n\text{UO}_2\text{Zn}; \text{I}_2\text{Zn}; \text{SO}_4\text{Zn}]$.

a) AMIDON COLORÉ:

en **bleu violacé** ou **rouge lie de vin** (mise en liberté d'iode), en général coloration jaune et parfois formation de microcristaux ou petits losangés noirs (I), surtout après addition de A₃

Oxydants 50

b) EFFERVESCENCE; gaz:

incolore (CO₂) provenant d'un précipité amorphe (CO₃Co) [134, 237, 287]..

CO₃'' 51

brunâtre (Br ou NO); réaction 50 positive; voir:

— [6, 242]

BrO₃' 51

— [21, 170]

NO₂' 51

c) COLORATION:

jaune (voir 50) ou **rouge orangée** accompagnée généralement d'un précipité microcristallin jaune ou noir (BiI₃) **soluble** dans un excès de A₂ (BiI₄') [149, 194, 275]..

Bi 52

d) PRÉCIPITÉ:

α) *cristallisé*:

jaune:

— paillettes hexagonales trichroïques et microcristaux (PbI₂). Par addition de A₃, les cristaux jaunes peuvent, par évaporation, se transformer en cristaux hexagonaux et octaédriques incolores((NO₃)₂Pb) [85] ... [28, 85, 120, 185, 267, 275, 307]..

Pb 53

— cristaux triangulaires ou fig 3, voir Na, 56

rouge:

— foncé, cristaux en touffes (TeI_4) [190, 275]	TeO₃'	54
— orangé, tables et octaèdres quadratiques; avec un excès de A2:		
- soluble [17, 73, 275]	Hg ⁺⁺	55
- insoluble; voir:		
- [17]	Hg ⁺⁺ + Cd ou Cu	55
- [194]	Sb	55

incolore:

— fig. 3, $3 (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, parfois cristaux triangulaires jaunes (acétate double d'uranium et de sodium), solubles dans A3 [86]	Na	56
---	-----------	----

(*) Tenir compte du sodium pouvant provenir des impuretés contenues dans les produits entrant dans la composition des réactifs A1 et surtout A2. Ce dernier donne toujours, par évaporation, les cristaux indiquant le sodium. On ne tiendra donc compte que des cristaux se formant *instantanément et sur la zone de contact* des deux liquides.

(*)

— fig. 5, $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba})$, sur les bords; à la zone de contact micro-cristaux ailés (SO_4Ba) insoluble dans A3 qui, avec un excès de Ba, donne des octaèdres incolores $((\text{NO}_3)_2\text{Ba})$ [voir 85] [85, 86, 157, 189, 209]	Ba	57
— fig. 21, sur les bords ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), assez soluble, surtout dans A3 .. [148, 184] ..	Ca	58

- fig 13, petits cristaux hexagonaux ou carrés, peu réfringents, roses (SiF_6Na_2) se formant lentement par corrosion de la lame de verre, plus rapidement en présence des cations Na ou K. [182, 214, 288] F' 59
- lamelles hexagonales allongées (CH_3COOAg), accompagnées d'un précipité amorphe jaunâtre (AgI) [voir 66] Ag 60
 [(31, 45), 66, (119, 139), 305, 312]
- longues aiguilles ou prismes quadratiques effilés, terminés en pyramides ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOK}$), solubles dans A_3 [27, 81, 308, 317] K 61
- petits prismes (SO_4Pb) (se formant surtout avec le cation Pb mélangé au cation Bi ou Sb) [120, 307].. Pb 62
- petits cristaux plus ou moins arrondis (SO_4Sr) peu solubles dans A_3 ; parfois fines aiguilles en touffes sur les bords ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$) . [148, 186] Sr 63

β) microcristallin ou amorphe:

noir, voir :

- [6*, 50] (Iode)
- [52] Bi 64

rouge orangé, avec un excès de A_2 :

- soluble [17, 73, 275].. Hg⁺⁺ 65
- insoluble; voir :
 - [17] Hg⁺⁺ + Cd ou Cu 65
 - [194] Sb 65

jaunâtre:

— (AgI) . . . [(31, 45), 60, (119, 139), 305, 312]	Ag	66
— (CuI ₂) [10, 50, 110 , (251, 271)]	Cu	66
— (HgI) [17*, 73, 136, 270, 305]	Hg*	66
— (SbI ₃) [72, 158, 194 , 275]	Sb	66
— (TII) [45, 139, 307 , 317]	Tl	66

blanc, rose ou violacé, par action de A₃:

— soluble AsO ₃ ''', AsO ₄ ''', MoO ₄ '', PO ₄ ''', PO ₃ ', P ₂ O ₄ ''''		67
— insoluble	Ba; Zr	67

A₃: [ClO₄H; NO₃H; Cl₂Cd; (PO₄)₂Cd₃].

- a) AMIDON (qui par action successive de A₂ et A₃ doit normalement se colorer en bleu violacé)
 RESTANT INCOLORE

Réducteurs 70

b) PRÉCIPITÉ:

noir microcristallin; voir:

— [6*] (Iode)		
— [52]	Bi	71

rouge orangé:

— cristaux hexagonaux ou rosettes à 6 branches et microcristaux (SbI ₃)		
[157, 194 , 275]	Sb	72

— octaèdres, bipyramides et tables carrées (HgI_2); réaction **17**, 55 ou 65:

- positive	Hg	73
- négative	HgI_2	74

jaune ou verdâtre:

— en gouttelettes (jaune sale) (soufre)

[70, 187, 225 , 280, 303]	$\text{S}_2\text{O}_3''$	75
--	--------------------------	----

— cristallisé:

- fig. 8, puis cristaux octaédriques jaunes (SnI_4) [157, 196 , 275]	Sn''''	76
--	-----------------	----

- lamelles hexagonales:

- et aiguilles très longues (SnI_2 , s'oxydant plus ou moins rapidement en SnI_4 [voir 76])

[70, (130, 139), 158, 196 , 270]	Sn''	77
---	---------------	----

- se formant:

- instantanément (PbI_2) [voir 53]	Pb	78
---	----	----

- sur les bords, mieux à chaud (AsI_3), parfois lamelles incolores

[(235 , 257 , 272), 277 , 321 , 322]	As''' , AsO_3'''	79
---	------------------------------------	----

- prismes verts... ne pas en tenir compte.

- petits cristaux cubiques, octaédriques ou plus ou moins arrondis ($\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}'''$), se formant plus facilement à chaud, parfois précipité bleu floconneux et coloration rouge [(141, 176), 231]

MoO_4''	80
------------------	----

bleu:

- floconneux... voir 80.
- prismes en rosettes... ne pas en tenir compte.

incolore cristallisé:

- fig. 4, (ClO_4K):
 - [27, 61, 308, 317] **K** 81
 - et petits cubes peu réfringents (SiF_6K_2) **KF** 82
- masses dendritiques et cristaux squelettiques, parfois cristaux fig. 4 (ClO_4Cs ou ClO_4Rb) [(26, 46), 308, 317], puis:
 - formation (mieux à chaud) de bipyramides ou tables hexagonales (Cs_4CdCl_6) **Cs (*)** 83
 - pas d'autres cristaux **Rb (*)** 83

(*) Ces cristaux de perchlorate et de chlorure double de cadmium et de césium ne peuvent se produire que dans le cas où il y a un excès de cation Cs ou Rb; une grande partie de ces cations est, en effet, précipitée par le réactif A₁ à l'état de silicotungstate insoluble dans le réactif A₃. Avec une solution peu concentrée il sera par conséquent préférable de faire ces réactions en traitant une goutte d'essai directement par le réactif A₃. Le cation NH_4 ne donne pas la réaction-81, sauf par évaporation et avec une solution extrêmement concentrée.

- fig. 13, cristaux peu réfringents se formant lentement par corrosion de la lame (SiF_6Na_2) [182, 214, 288] **F'** 84
- fig. 23, octaèdres cubiques:
 - ($(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$) [voir 57] **Ba** 85
 - ($(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$) [voir 53] **Pb** 85

Réaction de contrôle pour les cations Na et Ba

86

Ces cations sont précipités à l'état de fluosilicate, SiF_6M_2 . Afin de pouvoir exécuter cette réaction sur la préparation A elle-même, nous avons adopté comme réactif le fluosilicate de zinc au lieu de fluosilicate d'ammonium préconisé par la plupart des microchimistes. De cette façon, nous pouvons par cette réaction faire la recherche des cations Na ou Ba soit après l'addition du réactif A2, soit de préférence après avoir exécuté toutes les réactions de la préparation A, c'est-à-dire après addition du réactif A3. Si l'on dispose de suffisamment de substance, il est encore préférable de faire ces essais directement sur une goutte de la solution à essayer.

Le mode opératoire est très simple: il suffit de déposer sur la goutte une parcelle de fluosilicate de zinc et d'observer les cristaux qui se forment autour.

Le fluosilicate de sodium, SiF_6Na_2 , cristallise en rosettes (fig. 13), en lamelles hexagonales et en prismes hexagonaux dont les extrémités sont terminées en pyramides. Ces cristaux paraissent roses en lumière transmise et sont peu réfringents (fermer le diaphragme). En présence des cations potassium, rubidium ou césium, dans la proportion de 20 parties pour une partie de cation sodium, la réaction du cation Na ne marche plus. Ces cations, en solution concentrée forment, en effet, des sels ayant pour formule SiF_6M , précipitant sous forme de fins cristaux incolores, de cubes, d'octaèdres, de dodécaèdres et de combinaisons de ces formes. Ces sels isomorphes appartiennent au système cubique.

Le fluosilicate de baryum, $\text{SiF}_6\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cristallise dans le système monoclinique sous forme de cristaux fusiformes (fig. 6). Les cations Ca et Sr ne gênent pas cette réaction.

III. — TABLEAU B

(Préparation B)

B1 [(SCN)_nHgNH₄Na; Bleu de Bromophénol]:

a) EFFERVESCENCE:

(Cl).....	[50, (223, 230)]	ClO'	101
(O).....	[50, 250]	H ₂ O ₂	101
(CO ₂).....	[3, 134, 229, 237, 287]	CO ₃ H'	101

b) COLORATION:

rouge sang, parfois grosses rosettes rouges ((SCN)₃Fe) ou prismes allongés violets ((SCN)_nHgFe). La coloration rouge disparaît avec B2 et reparait avec B3

[7, 172*, 270]	Fe'''	102
----------------------	-------	-----

jaune:

— et petites gouttelettes noirâtres (Hg métallique), parfois cristaux jaunes arrondis [159, 275]

Ti (*)	103
--------	-----

(*) Réaction de contrôle: 1 goutte d'essai + 1 goutte de H₂O₂ = coloration jaune.

— (U ₂ O ₇ (NH ₄) ₂), voir [158, 273, 313]	UO ₂	104
--	-----------------	-----

bleue [122, 134] Réaction alcaline 105

c) PRÉCIPITÉ:

(soluble dans un excès de B1 = **Ag** [(119, 139)])

α) cristallisé:

bleu:

- fig. 10, $((\text{SCN})_n\text{HgCoCd}) \dots\dots\dots [192]$ (Co + Cd) 106
- cristaux triangulaires ou agrégats héris-
sés d'épines $((\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Co})$ solu-
bles dans B2 et reparaissant avec B3
[142, (252, 270)] $\dots\dots\dots$ **Co** 106

brun, violacé:

- petits cristaux carrés ou plus ou moins
arrondis $(\text{VO}_3\text{NH}_4) \dots\dots\dots [24, \mathbf{233}]$ **VO₃' + Fe^{'''}** 107
- formes variables: Fe; Fe^{'''} + Cu, Co, Cd ou Zn; Cu + Zn 107

rouge:

- rosettes laineuses $((\text{SCN})_3\text{Au}) \dots\dots [13]$ **Au** 108
- orangé, octaèdres quadratiques et tables
carrées $(\text{HgI}_2) \dots\dots [246, \mathbf{304, 311, 315}]$ **I'** traces
ou I' + Cd ou Cu 109
- sang .. voir 102

jaune ou vert:

- cristaux associés en touffes ou rosaces
(vert), ou cristaux fusiformes jaunâtres
 $((\text{SCN})_4\text{HgCu})$, avec B2 se transforme en
précipité amorphe pour redevenir cristal-
lisé avec B3 $\dots\dots\dots [10, 50, (251, 271)]$ **Cu** 110
- octaèdres jaunes d'aspect métallique
 $(\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2) \dots\dots\dots [11]$ **Pt** 111
- petits cristaux carrés jaune citron se for-
mant assez lentement (NH_4')
[38, 197, 222, **306***] $\dots\dots\dots \text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\text{NO}_2)_2''''$ 112

— petits octaèdres ou petits cristaux arrondis jaunes verdâtres (violets en présence de Fe), précipitant plus rapidement à chaud [177] (VO_3NH_4) [24, 233]	VO₃'	113
— grands prismes jaunes, fig. 10 ($(\text{SCN})_4\text{HgCd}$) et octaèdres rouge orangé (HgI_2)	CdI₂	114

incolore:

(Ne pas tenir compte des grands cristaux cubiques (NH_4Cl) provenant de l'évaporation du réactif Br.)

— fig. 1, sur les bords (NH_4').....	Si(W₂O₇)₆H₈	115
— fig. 4, (ClO_4NH_4), insoluble dans B2 et peu soluble dans B3.....[50, 258, 290] (solution concentrée)	ClO₄'	116
— fig. 10, ($(\text{SCN})_4\text{HgCd}$); précipitation peu régulière, plus régulière après addition de B3. Avec B2 précipité amorphe blanc se transformant en lamelles minces, carrées ou rectangulaires, isolées ou associées, macles et sphérocristaux[19, 157, 192 , 276]	Cd	117
— fig. 11; précipitation:		
- lente, se formant surtout par frottement ($\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$), facilement soluble dans B2 [29, 242, 285] (solution aqueuse concentrée)	C₂O₄''	118
- instantanée (SCNAg) soluble dans un excès de Br; insoluble dans B2 et B3 [(31, 45), 60, 66, 305 , 312].....	Ag	119
— fig. 12 et cristaux en losanges ($(\text{SCN})_2\text{Pb} + \text{PbCl}_2$); avec B2 précipité amorphe sur les bords duquel peuvent se former de petits octaèdres à reflets métalliques ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Pb}$), avec B3 petites lamelles hexagonales ($(\text{SCN})_2\text{Pb}$) [28, 53 , 85, 185, 267, 275, 307].....	Pb	120

-- fig. 13, petits cristaux hexagonaux roses (SiF_6Na_2) [263, 288]	SiF_6''	121
— fig. 14, réaction de la solution:		
- alcaline, précipité amorphe [42, 224] Hydroxydes alcalins		122
- fortement acide [140]; (NH_4Cl) HCl concentré		122
- neutre (IO_3NH_4) [5, 236, 283]	IO_3'	122
— fig. 15, (NH_4^+), parfois seulement par ad- dition de Bz (K^+) [(208, 260, 242), 282] $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}$		123
— fig. 16, octaèdres cubiques et rhombodo- décaèdres peu réfringents obtenus surtout par frottement ($(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)	$(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$	124
— fig. 21, sur les bords ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [50, 148].	Ca + oxydant	125
— petits cristaux plus ou moins arrondis (SO_4Sr) se formant très lentement [50, 148]	Sr + oxydant	126
— cristaux bifurqués ou dendritiques en forme de panaches, précipitation instan- tanée ($(\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Zn}$) . [150, 276]	Zn	127
— grandes aiguilles ou masses feuillées peu réfringentes ($(\text{CN})_2\text{Hg} \cdot \text{SCNNH}_4$) [(8, 46), 245, 306*]	CN'	128

β) microcristallin ou amorphe:

brun ou noir:

— fines gouttelettes (Hg métallique); voir:		
- [70, 77, 158, 196, 270], (seulement avec un excès de Sn'' [voir 139] qui se trans- forme en Sn''' [voir 196])	Sn''	130
- [103*, 159, 275]	Ti	130
- [(213, 227, 270)]	$\text{PO}_2\text{H}_2'$	130

— pas de gouttelettes; précipité amorphe:

- (MnO_2), décoloration de la solution primitive violette	[36 , 180, 226]	MnO_4'	131
- (HgS)	[35 , 105, 228]	S''	132

rouge orangé:

— (HgI_2)	[246, 304 , 311 , 315]	I'	133
— (Se)	[(23 , 39), 175, 240, 277]	SeO_3''	133

jaune:

— sale; réaction alcaline; voir:

- [3 , 101 , 229 , 237, 287]	$\text{CO}_3\text{H}'$	134
- [(41 , 51), 237, 287]	CO_3''	134
- [42, 224]	Hydroxydes alcalins	134

— citron	ZnI_2	135
----------------	----------------	-----

blanc, traité par le réactif B2, il est:

— soluble ou partiellement soluble:

- ($\text{SCNHg} + \text{HgCl}$), puis fines gouttelettes noires (Hg métallique) [17* , 66, 73, 270, 305]	Hg^*	136
- ((SCN) $_2\text{Hg}$. (SCN) $_2\text{Zn}$), puis cristaux cruciformes ou petites boules incolores solubles dans B3 ($3\text{CO}_3\text{K}_2 \cdot 8\text{CO}_3\text{Zn} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [150 , 276]	Zn	137

— insoluble:

- (SiO_2) $\cdot$ gélatineux, réaction alcaline [43, 242, 288*]	SiO_3''	138
- ($\text{SCNAg} + \text{AgCl}$) [(31, 45), 60, 66, 305 , 312]	Ag	139
- (SCNTl)	Tl	139
- (HgCl)	Sn'' (traces)	139

B2 $[\text{PO}_4\text{K}_3; \text{CO}_3\text{K}_2; \text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2; \text{SCNNH}_4]$:

a) EFFERVESCENCE:

(CO_2) Réaction acide 140

b) PRÉCIPITÉ: .

α) cristallisé:

- jaune verdâtre;** petits cristaux cubiques, octaédriques ou plus ou moins arrondis
 $(\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3)$ $[\text{(20, 80), 67, 231}]$ MoO_4'' 141
- rose, brunâtre,** petits prismes souvent maclés, seulement à la zone de contact $(\text{PO}_4\text{CoNH}_4)$
 $[\text{106, (252, 270)}]$ Co 142

incoloré:

- fig. 4, $(\text{ClO}_4\text{K})''$ peu soluble dans B_3
 $[\text{50, 290}]$ ClO_4' 143
- fig. 14 (provient de l'action de NH_4OH , contenu dans B_2 , sur le réactif Bi). Ne pas en tenir compte 144
- fig. 15 (tartrate de K), voir 123.
- fig. 17 et 31 (ClO_3K) . $[\text{50, 193, 197, 290}]$ ClO_3' 145
- cristaux carrés ou rectangulaires, minces, isolés ou associés, macles et sphérocristaux (voir 117) Cd
- cristaux orthorhombiques, en forme d'X, de feuille de Fougère, de pierre tumulaire ou de fig. 18 $(\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3\text{Mg})$ facilement solubles dans B_3 $[\text{275}]$ **Mg** 146

- cristaux prismatiques, rhombiques
 $(\text{PO}_4\text{MnNH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ et précipité amorphe
 (CO_3Mn) , solubles dans B₃ avec formation
de cristaux fig. 10 (voir 180)
[180, (252, 270), **276**] **Mn** 147
 - petits octaèdres [voir 120] (provenant gé-
néralement d'un précipité amorphe):
 - peu réfringents ($\text{C}_2\text{O}_4''$); réaction 63 :
 - positive [**63**, 186] **Sr** 148
 - négative. [58, **184**] **Ca** 148
 - très réfringents (à l'extérieur de la zone
de contact) ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Bi} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$)
[**52**, **194**, 275] **Bi** 149
 - cristaux cruciformes et petites boules in-
colores ($3 \text{CO}_3\text{K}_2 \cdot 8 \text{CO}_3\text{Zn} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$)
[(**127**, 137), **276**] **Zn** 150
 - petites boules (voir Zn, 150) cristallines
ou cristaux fusiformes (Li); (phénomène
de la croix noire: Li, Cr):
 - et précipité amorphe:
 - verdâtre, soluble dans B₃
[**195**, 274, **277**] Cr 151
 - blanc, avec B₃ précipité microcristal-
lin (SO_4Ba) ... [**57**, 85, **86**, 157, 207] Ba 152
 - pas de précipité amorphe, par action de B₃:
 - insoluble, brunissant [(**203**, **254**)] Ni 153
 - soluble:
 - précipité formé par les vapeurs de
 $\text{Bz}^-(\text{TeO}_4\text{NH}_4)$ [266] TeO_4' 154
 - parfois cristaux fusiformes (mieux à
chaud ($\text{PO}_4\text{Li}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3\text{Li}_2$)) **Li** (*) 155
- (*) Réaction de contrôle: Coloration rouge de
la flamme.

β) microcristallin ou amorphe:

se transformant plus ou moins rapidement en
cristaux (voir B2 bα) 141-155

fixe (carbonate, phosphate, oxalate ou hydrate),
par action de B₃:

— soluble:

- avec précipitation à l'état:

- cristallisé (voir B₃ dα) Cd, Fe, Mn, Pb, 156

- amorphe (voir B₃ dβ) Ba, Sn^{****} 157

- pas de précipité, voir:

- B₄ Al, Bi, Cr, Sb, Sn 158

- [104, 273, **313**] UO₂ 158

- [275] Be 158

— insoluble, blanc; voir:

- [**103**, 275] Ti 159

- [67, 275] Zr 159

- [57] Ba 159

B3 [SO₄H₂]:

a) MISE EN LIBERTÉ:

de vapeurs rutilantes (NO₂) colorant le réactif
B5 en bleu [**21**, 50, 51, (212, 242)] **NO₂'** 170

b) FIBRES DE CURCUMA:

colorées en rose [105, 242, 288] **BO₂'** 171

c) COLORATION:

rouge sang $((\text{SCN})_3\text{Fe})$, parfois grands cristaux prismatiques violets $((\text{SCN})_n\text{HgFe})$; réaction **102** est:

— positive Fe^{+++} 172

— négative „ [273] Fe^{++} ou $\text{Fe}^{+++} + \text{F}'$ 172
(*)

(*) Réaction de contrôle: 1 goutte d'essai + 1 goutte de B₃ + un cristal de ferrocyanure de potassium = précipité floconneux bleu; coloration bleu verdâtre, si solution diluée (Bleu de Prusse)

Fe^{+++} 172*

d) PRÉCIPITÉ:

α) cristallisé:

bleu (idem 106) Co 173

jaune ou verdâtre:

— cristaux en fuseaux ou losanges (id. 110). Cu 174

— grands cristaux prismatiques jaunes et cristaux aiguillés incolores
[(23, 39), 133, 240, 277] SeO_3'' 175

— petits octaèdres cubiques ou cristaux arrondis, précipitant mieux à chaud
 $(\text{PO}_4(\text{MPO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3) \cdot [(20, 80), 67, 231]$ MoO_4'' 176

— petites lamelles arrondies, voir:

- [103, 159, 275] Ti 177

- [113] VO_3' 177

rouge orangé, tables et octaèdres quadratiques
[246, 304, 311, 315] I' 178

violacé:

— avec coloration rouge (voir 172).....	Fe	179
— pas de coloration rouge, cristaux fig. 10, ((SCN) ₂ Hg.(SCN) ₂ Mn), parfois incolores [147, (252, 270), 276].....	Mn	180

incolore:

— fig. 10, ou cristaux fourchus ou dendriti- ques ((SCN) ₂ Hg.(SCN) ₂ Cd) (voir 180) [19, 157, 192, 276]	Cd	181
— fig. 13, ou petits cristaux carrés ou pris- matiques peu réfringents, roses (corrosion de la lame) (SiF ₆ Na ₂); formation égale- ment de la réaction 184 par l'attaque du verre [(46, 59, 84), 214, 288]	F'	182
— fig. 16, voir 124..... (SO ₄) ₃ Al ₂		
— cristaux bifurqués ou dendritiques en forme de panaches (idem 127)[150, 276]	Zn	183
— prismes plats à faces terminales obliques réunis souvent en macles (fig.21) ou cris- taux aciculaires en faisceaux, parfois la- melles rectangulaires plates peu réfringentes (SO ₄ Ca . 2 H ₂ O) [58, 148]	Ca	184
— petites lamelles hexagonales ((SCN) ₂ Pb) [28, 53, 120, 267, 275, 307].....	Pb	185
— cristaux en rosettes ou petits cristaux ar- rondis précipitant instantanément (SO ₄ Sr) [63, 148]	Sr	186

β) microcristallin ou amorphe:

en gouttelettes:

— jaune sale, à chaud (soufre) [(44, 75), 70, 225, 280, 303]	S ₂ O ₃ ''	187
---	----------------------------------	-----

— noires (Hg métallique). (parfois rosettes laineuses brunâtres) se formant:		
- à froid [(213, 227, 270)]	PO₂H₂'	188
- à chaud . . [70, (213, 227, 264), 286, 321]	PO₃H''	188
pas de gouttelettes; microcristaux (SO ₄ '') ; voir:		
— [57, 85, 86, 157, 209]	Ba	189
— [196, 76]	Sn ^{****}	189
— [67, 275]	Zr	189

B4 [ClCs]:

Il y a un PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:

(Ne tenir compte que des formes citées ci-dessous, se méfier des cristaux provenant du réactif solide lui-même lors de sa désagrégation.)

jaune:

— petits prismes (Cs ₂ TeCl ₆) [54, 275]	TeO₃'	190
— fig. 10, réactions du cation Cu positives..	Cu + Cd	191

incolore:

— rhomboèdres (Cs ₄ CdCl ₆) [19, 157, (117, 181), 276]	Cd	192
— lamelles carrées assez solubles dans B ₃ [50, 145, 197, 290]	ClO₃'	193
— lamelles hexagonales (Cs ₂ BiCl ₅ .2,5 H ₂ O) se colorant en rouge orangé par addition d'une trace de NaI (Cs ₂ BiI ₅ .2,5 H ₂ O)(*) ; voir:		
- [52, 149, 275]	Bi	194
- [50, (55, 65, 66, 72), 158, 275]	Sb	194

(*) Ne pas tenir compte de la réaction 178
(HgI₂) qui pourrait se produire.

-- octaèdres cubiques :

- assez gros, fig. 16,

$((\text{SO}_4)_3\text{M}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Cs}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O} : \text{M}=\text{Al ou Cr})$;

solution primitive généralement :

- colorée (bleue ou verdâtre); réaction

277 positive ... [(151, 158), 274, **277**] **Cr** (*) 195

- incolore; réaction 277 négative

[158, 275] **Al** 195

(*) En présence du cation Cr, transformer ce dernier complètement en anion CrO_4'' par action de NH_4OH et H_2O_2 sur 1 goutte d'essai [277]. Rechercher seulement ensuite le cation Al.

- petits se formant assez lentement

$(\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{CsCl})$; réaction 130:

- positive Sn'' ou $\text{Sn}'' + \text{Sn}'''$ 196

- négative [76, 275] **Sn'''** 196

B5 (Sulfate de diphenylamine):

COLORATION BLEUE; voir:

— [50, **145**, **193**, 290] ClO_3' 197

— [290] **NO_3'** (*) 197

(*) La recherche de l'anion NO_3' dans un mélange d'anions NO_3' , NO_2' et ClO_3' se fait de la façon suivante: Après la détermination de l'anion NO_2' en 171, on ajoute un léger excès de réactif B3 et on chauffe légèrement jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes. La majeure partie de l'anion NO_2' est détruite, une très faible partie seulement est transformée en anion NO_3' . En l'absence des anions NO_2' et ClO_3' dans la liqueur primitive, il n'y a alors en 197 qu'une faible coloration bleue. Une forte coloration indiquerait donc la présence de l'anion NO_3' , en l'absence d'anion ClO_3' . En présence de l'anion ClO_3' (déterminé préalablement en 50, 145 ou 193), il sera nécessaire, pour trouver l'anion NO_3' , d'ajouter, après destruction de NO_2' par B3, un cristal de SO_4Fe et de tenir au-dessus de la préparation une baguette de verre imprégnée de réactif B5. En chauffant, il y a une mise en liberté de vapeurs rutilantes qui colorent le réactif B5 en bleu (éviter les projections de liquide). Il est évident que cette méthode ne permet pas de retrouver des traces de nitrate en présence d'un excès de nitrite. Si la réaction 197 est négative, il sera bon, avant de conclure, de faire agir B5 directement sur une goutte d'essai, en particulier dans les analyses de mélanges ou de solutions diluées.

IV. — TABLEAU C

(Préparation C) (*)

C1 [NO_3Ag ; NO_3Li ; diméthylglyoxime] :

a) PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ :

rouge, orangé ou brunâtre :

- fig. 19, cristaux orthorhombiques, octaédriques et prismatiques (SO_4Ag_2) ; voir
 221* $\text{SO}_4'' + \text{CrO}_4''$ ou $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ 201
- rosettes hexagonales ou quadratiques, parfois étoiles à 3 branches solubles dans
 C2 [(40, 67), **284, 321, 322**] **AsO_4'''** 202
 (solution légèrement acide)
- aiguilles ou cristaux fusiformes :
 - peu solubles dans C2 (Ni-diméthylglyoxime) [153] Ni 203
 - très solubles dans C2 ; voir 221* . . . [50] **CrO_4'' ; $\text{Cr}_2\text{O}_7''$** 204
 (solution acide)

jaune :

- petits prismes solubles dans C2
 [40, 67), 288, **320**] PO_4''' 205
 (en solution légèrement acide.)

(*) Dans ce tableau, le produit de la réaction n'est indiqué que lorsqu'il ne s'agit pas d'un sel d'argent.

incolore:

— fig. 19, cristaux orthorhombiques, octaédriques et prismatiques, solubles dans C2:		
- avec dégagement gazeux (Az), parfois précipité microcristallin noir (Ag_2O_2)		
[50, 280]	$\text{S}_2\text{O}_8''$	206
- sans dégagement gazeux [280]	SO_4''	206
	(*) (**)	
(*) Les cristaux de sulfate d'argent peuvent être accompagnés d'un précipité microcristallin:		
— rouge noirâtre (plus visible après addition de C2)	SO_4Fe	
— blanc (SO_3Ag_2)	$\text{SO}_3'' + \text{SO}_4''$	
(**) L'anion sélénique (SeO_4'') donne avec Cr un précipité de SeO_4Ag_2 , à formes squellettiques, peu comparables aux cristaux de sulfate d'argent.		
— fig. 20. [17*]	$(\text{CN})_2\text{Hg}$	207
— fig. 22, (précipité [260] parfois seulement après action des vapeurs de C2) soluble dans C2 [123, 282]	$\text{CO}_2(\text{CHOH})_2\text{CO}_2''$	208
— fig. 23, octaèdres $((\text{NO}_3)_2\text{Ba})$ [57, 85, 86 , 157, 189]	Ba	209
— lamelles hexagonales nacrées (fig. 27) facilement solubles dans C2 et dans les acides minéraux; en milieu acide la précipitation n'a lieu qu'après action des vapeurs de C2 [262]	$\text{CH}_3\text{CO}_2'$	210
— lamelles minces allongées souvent dentées [301, 310]	SCN'	211
— cristaux aiguillés (verdâtres) [21, 50, 51, 170]	NO_2'	212

— rosettes:

- à 6 branches, noircissant (Ag) surtout
en chauffant [(130, **188**), 321] $\text{PO}_3\text{H}''$; $\text{PO}_2\text{H}_2'$ 213
- à 4 branches ou petits cristaux carrés
peu réfringents (LiF)
[(46, 59, 84), **182**, 288] **F'** 214

b) PRÉCIPITÉ MICROCRISTALLIN ou AMORPHE:

a') rouge orangé; par addition de C₂:

facilement **soluble**, par évaporation:

- rosettes hexagonales ou quadratiques
[(40, 67), **284**, **321**, 322] **AsO₄'''** 220
- grandes aiguilles dentelées caractéristi-
ques [50] (*) **CrO₄''**; **Cr₂O₇''** 221
(solutions neutres.)

(*) La présence de chlorures solubles em-
pêche complètement la réaction du chromate
d'argent. Dans ce cas, ainsi que pour recher-
cher des traces de chromate, il est bon d'a-
jouter une goutte de SO_4H_2 (réactif B₃) à
une goutte d'essai. Par addition de C₁, il se
forme des cristaux fig. 19 colorés en brun ou
rouge orangé (cristaux mixtes de SO_4Ag_2 et
de CrO_4Ag_2 ; [201]).

partiellement soluble avec formation de cris-
taux prismatiques rouge orangé; voir:

- [38, **306***] **Fe(CN)₆'''** 222
- [38, **112**, 197, **306***] **Fe₂(CN)₁₀(NO₂)₂'''** 222

b') brun ou noir; par action du réactif C₂:

soluble; par évaporation:

- cristaux fig. 26, cubiques, incolores ou
violacés (AgCl), avec effervescence (O)
[50, 101] **ClO'** 223

— cristaux bruns ou rouge orangé ; voir 220 et 221.

— masses arrondies noires (réaction alcaline)[42, 105, 122] KOH; NaOH 224

insoluble :

— d'abord blanc ($S_2O_3Ag_2$) se transformant rapidement en jaune, brun rougeâtre et finalement en noir (Ag_2S et SO_4'' [280]) [(44, 75), 70, 280, 303]..... S_2O_3'' 225

— solution primitive violette. [36, 131, 180] MnO_4' 226

— blanc, puis brunâtre et noir (Ag), surtout à chaud[(130, 188), 321] PO_2H_2' ; PO_3H'' 227

— brun noir instantanément.. [35, 105, 132] S'' 228

c') blanc, rose (Ni) ou jaune :

(peut être masqué par les précipités colorés a' et b')

— avec effervescence ..[3, 101, 134, 237, 287] CO_3H' 229

par action du réactif C2 :

α) complètement SOLUBLE, par évaporation :

(ne tenir compte que des formes citées ci-dessous) :

fig. 26, cristaux cubiques incolores ou violacés (AgCl) :

— effervescence (O)[50, 101] ClO' 230

— pas d'effervescence Cl' 230

(*) L'anion Cl' peut, dans la préparation C, gêner la cristallisation, à l'état de sels d'argent, des anions CrO_4'' [221], AsO_4''' [220] et PO_4''' [234]. Après action de C2, il ne précipite, en effet, par évaporation que les cristaux fig. 26. de AgCl, alors :généralement

un peu plus gros et colorés en violet (voir 221*).

Par contre, la présence des cations Hg ou Pb peut faire varier la forme des cristaux de AgCl. Par évaporation de la solution ammoniacale, on peut obtenir, en particulier avec le cation Hg, de larges lamelles minces isolées ou associées, incolores ou colorées des feux de lames minces. Avec le cation Pb les cristaux formés ne diffèrent que très peu de ceux de la fig. 26.

fig. 28, macles, parfois arborescences, cristaux carrés ou boules cristallines jaunâtres [(20, 80), 67, (141, 176)].....	MoO ₄ ''	231
fig. 29, grandes étoiles incolores et bipyramides (C ₂ O ₄ Mn) brunissant assez rapidement	C ₂ O ₄ Mn	232
précipité jaune :		
— cristallisé en rosettes ou rhombododécaèdres ; voir :		
- [24, 113]	VO ₃ '	233
- [(40, 67), 288, 320].....	PO ₄ '''	234
— microcristallin sous forme de voile [(40, 67), 79 , 277* , 288, 321 , 322].....	AsO ₃ ''' ; As'''	235
tables incolores, associées sous forme de grandes rosettes grisâtres [5 , 122, 283]	IO ₃ '	236
aiguilles en faisceaux, incolores ou grisâtres ; voir :		
- [(41 , 51), 134, 287]	CO ₃ ''	237
- [3 , 101 , 229 , 287]	CO ₃ H'	237
lamelles minces incolores :		
— à bords dentés [9]	CNO'	238
— assez larges, colorées des feux de lames minces (voir 230*)	[Hg'' + Cl']	

cristaux jumeaux gris verdâtres [12]	Pd	239
cristallites incolores en X (précipités par C2): voir 265.		
gouttes huileuses brunâtres; réaction 277:		
— positive [(23, 39), 133, 175]	SeO ₃ ''	240
— négative	WO ₄ ''	241
pas de cristaux caractéristiques ou cristaux non cités ci-dessus BO ₂ ', BrO ₃ ', NO ₂ ', PO ₃ ', P ₂ O ₄ ''', SiO ₃ '', SO ₃ '' oxalate, tartrate		242

β) PARTIELLEMENT soluble avec formation de:

cristaux fig. 26 cubiques incolores ou violacés:		
— très abondant (voir 230*)	Cl'	243
— peu abondant [304*, 316]	Br'	243
lamelles minces allongées souvent dentées [301, 310]	SCN'	244
cristaux incolores de forme variable, petits bâtonnets isolés ou associés peu réfringents [8, 128, 306*]	CN' (*)	245

(*) Le précipité de cyanure d'argent, obtenu sous forme de caillots blancs par action de Cl, peut se dissoudre dans un excès d'anion CN' avec formation d'anion argentocyanogène, (Ag(CN)₂)'. Pour obtenir la précipitation totale du cyanure d'argent, il sera donc nécessaire d'ajouter un excès de réactif Cl.

γ) INSOLUBLE, jaunâtre; voir:

— [37, 306]	Fe(CN) ₆ ''''	246
— [(109, 133, 178), 304, 311, 315]	I'	
— [304*, 316]	Br'	

c) PAS DE PRÉCIPITÉ d'anions avec C1:

Seuls anions possibles:

247

la goutte d'essai est:

1. **alcaline** NO_3' ; ClO_3' ; ClO_4'

2. **neutre:** avec le réactif C2, il y a:

a) Précipité (d'anion) SiF_6'' ; ClO_4' ; TeO_4' [et 2 b]

b) Pas de précipité (d'anion); avec le réactif

C3, il y a:

α) Précipité SO_4'' ; $\text{S}_2\text{O}_8''$; SeO_4'' ; [et 2. b β]

β) Pas de précipité ClO_3' ; ClO_4' ; NO_3'

3. **acide:** avec le réactif C2 il y a:

a) Précipité (d'anion): AsO_3''' ; AsO_4''' ; CNO' ; CrO_4'' ; $\text{Cr}_2\text{O}_7''$;

PO_1''' ; PO_3H_3 ; SiF_6'' ; VO_3' ; et ClO_3' , ClO_4' , NO_3' .

Anions organiques: acétique, oxalique, tartrique.

b) Pas de précipité (d'anion); avec le réactif

C3, il y a:

α) Précipité BO_2' ; F' ; SO_4'' ; SeO_4''

β) Pas de précipité: ClO_3' ; ClO_4' ; NO_3'

C2 $[\text{NH}_4\text{OH}]$.

a) EFFERVESCENCE:

(Az) cristaux fig. 19 (SO_4Ag_2) [50, 280] $\text{S}_2\text{O}_8''$ 250

(O) pas de cristaux [50, 101] H_2O_2 250

b) COLORATION:

bleue; parfois cristaux aplatis bleus

$(\text{Cu}(\text{NH}_4)_2'')$ [10, 50, 110] Cu 251

brune (hydroxyde); voir:

— [106, 142]	Co	252
— [147, 180, 276]	Mn	252

c) PRÉCIPITÉ:

α) cristallisé:

bleu; voir 251.

brun, en prismes et losanges (se formant par mélange avec C₂); avec un excès de C₂, formation de cristaux incolores [voir 265]; par action des vapeurs de C₂, formation de cristaux:

— jaunes [voir 256]	(PO ₄) ₂ Co ₃	253
— rouge orangé [255]	(AsO ₄) ₂ Co ₃	253

rouge ou orangé:

— aiguilles fines (Ni-diméthylglyoxime)[153]	Ni	254
— étoiles à trois branches ou rosettes hexagonales ou quadratiques solubles dans un excès de C ₂ [(40, 67), 284, 321, 322]	AsO ₄ '''	255

jaune verdâtre:

— étoiles à trois branches ou rosettes (rhombododécaèdres) solubles dans un excès de C ₂ [(40, 67), 288, 320]	PO ₄ '''	256
— prismes très fins solubles dans un excès de C ₂ , par évaporation précipité amorphe jaune sale (voile) [(40, 67), 79, 277, 288, 321, 322]	AsO ₃ '''; As'''	257

incolore:

— fig. 4, $(\text{ClO}_4\text{NH}_4)$ [50, (116, 143)]	ClO_4'	258
— fig. 19 [206], soluble dans un excès de C2 [280]	SO_4''	259
— fig. 22, soluble dans C2 .. [123, 282]	$\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}$	260
— fig. 24, (tartrate de Ca ou de Sr) Tartrate de Ca ou de Sr		261
— lamelles hexagonales allongées solubles dans C2	$\text{CH}_3\text{CO}_2'$	262
— petits cristaux carrés, souvent étoilés à 4 branches (LiF), peu réfringents, accom- pagnés d'un précipité amorphe (SiO_2) [121 , 288]	SiF_6''	263
— cristaux en fuseaux brunissant plus ou moins rapidement à l'air [70, 188 , 286, 321]	PO_3H_3	264
— cristallites en forme d'X ou de feuille de Fougère et cristaux orthorhombiques (pierre tumulaire) se formant avec un ex- cès de C2 (type: $\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$):		
- et précipité amorphe noir (Ag)	PO_2MgH	265
- pas de précipité noir	PO_4MH	
	(M=Mg,Mn,Ni,Co)	
	ou AsO_4MH	
	(M=Mg,Ca,Co,Ni)	
— petits cristaux jumeaux caractéristiques (deux losanges superposés) solubles dans un excès de C2, par évaporation précipité microcristallin brun (TeO_4NH_4) .. [154]	TeO_4'	266
— cristaux prismatiques formés par action des vapeurs de C2, solubles dans un excès de C2 avec formation d'un précipité amor- phe [275]	Pb ou Hg (voir 230*)	267

β) microcristallin ou amorphe:

(oxyde, hydroxyde, sel d'ammonium ou d'argent)

noir, brun ou rougeâtre; voir:

— [106, 142]	Co	270
— [7, 102, 172*]	Fe ⁺⁺⁺	
— [17*, 66, 73, 136, 305]	Hg ⁺	
— [147, 180, 276]	Mn	
— [188]	PO ₂ H ₂ '	
— [70, 77, (130, 139), 196]	Sn ⁺⁺	

jaune ou verdâtre; avec un excès de C2:

— soluble:

- avec coloration bleue (voir 251)

[10, 50, 110]	Cu	271
-------------------------	----	-----

- pas de coloration; par évaporation voile

jaune sale [(40,67), 79, 277*, 288, 321, 322]	AsO ₃ ^{'''} ; As ^{'''}	272
---	---	-----

— insoluble; voir:

- [172]	Fe ⁺⁺	273
-------------------	------------------	-----

- [158, 313]	UO ₂	273
------------------------	-----------------	-----

gris verdâtre [195, 277]	Cr	274
---	----	-----

blanc; voir:

— [158, 195]	Al	275
— [158]	Be	
— [52, 149, 194]	Bi	
— [17, (55, 65), 73]	Hg ⁺⁺	
— [146]	Mg	
— [28, 53, 120, 307]	Pb	
— [(55, 65, 72), 194]	Sb	
— [76, 196]	Sn ⁺⁺⁺⁺	
— [54, 190]	TeO ₃ '	
— [103, 159]	Ti	
— [67, 159]	Zr	

(*) **Réaction de contrôle des cations Cd, Zn, Mn, Co.....** 276

On peut recourir à leur précipitation sous forme d'oxalate par simple addition d'un petit cristal d'oxalate de potassium :

1° à une goutte de solution à essayer, lorsqu'il s'agit de la vérification d'un produit pur ;

2° à la préparation C après l'addition des réactifs C₁ et C₂, ce dernier en léger excès pour tenir en solution l'oxalate d'argent formé. Ce mode opératoire s'emploie surtout dans le cas d'analyse de mélanges de sels.

Il se forme :

pour le cation **Cd** des prismes tabulaires incolores,

— **Zn** de magnifiques rosettes touffues et frisées
fig. 30,

— **Mn** de grandes étoiles (fig. 29) et bipyramides
incolores,

— **Co** de petits prismes souvent maclés fig. 9.

(**) Le réactif C₂ en excès additionné d'une goutte d'eau 277
oxygénée; H₂O₂, donne lieu à un dégagement d'oxygène permettant l'oxydation de certains corps.

Nous nous servons de cette propriété pour transformer :

1° le **cation Chrome**, Cr, en anion chromique, CrO₄''.

Le chrome, sous cette forme, est, en effet, plus facilement décelable à l'état de chromate d'argent, CrO₄Ag₂, par action du réactif C₁ (voir 221*). Cette réaction est surtout intéressante pour dépister le cation Cr en présence du cation Al, car, sauf la coloration de leur solution, toutes les autres réactions des cations Al et Cr sont communes.

2° l'**anion arsénieux**, AsO₃''', en anion arsénique, AsO₄'''.

L'arsénite d'argent (235, 257 ou 272) est, en effet, peu caractéristique, tandis que l'arséniate d'argent [220 ou 255] donne une très belle réaction. De plus, par addition du réactif C₃ en présence d'un excès de réactif C₂ nous obtenons, avec l'anion ar-

sénique seulement, une réaction de contrôle intéressante [284] par formation d'arséniate ammoniaco-calcique.

Le mode opératoire est le suivant: Traiter la goutte d'essai par les réactifs C1 et C2 en suivant la méthode usuelle. Observer les réactions formées, puis ajouter un excès de C2 et une goutte de H_2O_2 . Laisser agir, observer ensuite les bords de la préparation. Enfin, dans le cas des arsénites, ajouter le réactif C3 en présence d'un excès de réactif C2.

3° L'anion **sélénieux**, SeO_3'' , en anion sélénique, SeO_4'' . L'addition du réactif C3 donne les cristaux de séléniate de Ca, SeO_4Ca , fig. 21.

C3 [$(NO_3)_2Ca$; NO_3NH_4]:

a) PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ incolore:

fig. 21, prismes plats à faces terminales obliques ou cristaux aciculaires en faisceaux sur les bords ($SO_4Ca \cdot 2H_2O$ ou SeO_4Ca); voir:

— [206]	SO_4''	280
— [50, (206, 250)]	S_2O_8''	
— [206**]	SeO_4''	
— [70, 206*]	$SO_3'' + SO_4''$	
— [(44, 75), 70, 187, 225, 303]	S_2O_3''	

(*) Comme réaction de contrôle, on peut traiter une goutte d'essai directement par le réactif C3. Dans ce cas, seuls les anions SO_4'' et SeO_4'' donnent les cristaux fig. 21.

petits cristaux dérivant du système cubique (SO_3Ca), se transformant plus ou moins rapidement en cristaux fig. 21 ($SO_4Ca \cdot 2H_2O$)

[70, 206*, 242)	SO_3''	281
---------------------------	----------	-----

fig. 24, macles énormes et aiguilles (tartrate de Ca) provenant d'un précipité amorphe

[123, (208, 260, 242)]	$CO_2(CHOH)_2CO_2''$	282
----------------------------------	----------------------	-----

fig. 25 et octaèdres aigus en frottant $((\text{IO}_3)_2\text{Ca})$; ajouter un excès de C2 pour tenir en solu- tion IO_3Ag [236]	IO_3'	283
cristallites en forme d'X ou de pierre tumu- laire $(\text{AsO}_4\text{CaNH}_4, n\text{H}_2\text{O})$; ajouter un excès de C2.. [(40, 67), (202, 220, 255), 321 , 322]	AsO_4'''	284
octaèdres minuscules peu réfringents $(\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca})$ provenant d'un précipité amorphe [29 , 118, 242]	$\text{C}_2\text{O}_4''$	285
cristaux en fuseaux (PO_3CaH) [70, 188 , (213, 227, 264), 321]	$\text{PO}_3\text{H}''$	286
petites boules cristallines provenant d'un pré- cipité amorphe (CO_3Ca) ; (se méfier de l'a- cide carbonique contenu dans l'air); voir:		
— [3 , 101 , 134, 229 , 237]	$\text{CO}_3\text{H}'$	287
— [(41 , 51), 134, 237]	CO_3''	287

b) PRÉCIPITÉ MICROCRISTALLIN
ou AMORPHE blanc pouvant se
transformer en précipité cristal-
lisé (voir C3a):

avec les réactifs C1 et C2, il y avait:		288
un précipité:		
— jaune; voir:		
- [320]	PO_4'''	
- [277]	AsO_3'''	
— blanc:		
- cristallisé; voir:		
- [182 , 214]	F	
- [121 , 263]	SiF_6''	

- microcristallin ou amorphe; voir:		
- [2+2, 321].	PO_3' ; $\text{P}_2\text{O}_4'''$	
- [43, 138].	SiO_3'' (*)	
- [171]	BO_2'	
pas de précipité [171]	BO_2'	
(en solution acide.)		
(*) Réaction de contrôle pour l'anion SiO_3''		288*
sous forme de fluosilicate de soude, SiF_6Na_2 .		
Mode opératoire: voir page 54.		

c) PAS DE PRÉCIPITÉ.

Avec le réactif C1, il y avait:

un précipité microcristallin ou amorphe soluble dans le réactif C2; voir:

— [6 , 50, 51]	BrO_3'	289
— [21 , 50, 51, 170]	NO_2'	289
pas de précipité; voir:		
— [50, 143]	ClO_4'	290
— [50, (145 , 193), 197]	ClO_3'	
— [197]	NO_3'	



V. — TABLEAU D

(Préparation D)

D1 $[(\text{NO}_3)_3\text{Fe}; \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2; \text{ClO}_3\text{Na}] :$

(Ne tenir compte que des réactions mentionnées ci-dessous)

a) COLORATION :

rouge sang $((\text{SCN})_3\text{Fe})$ disparaissant par addition du réactif D2 [(211, 244), **310**] **SCN'** 301

bleu verdâtre, puis précipité floconneux bleu (Bleu de Prusse) (voir 306*) [37, 246]... $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ 302

bleu violacé fugace :

— avec effervescence (O) [50, 101, 250] H_2O_2 303

— sans effervescence
[(44, 75), 70, 187, **225**, 280]..... $\text{S}_2\text{O}_3''$ 303

b) AMIDON COLORÉ

en **bleu violacé**, parfois petits losanges noirâtres (Iode) [(109, 133, **178**), 246, **311**, 315]. **I' (*)** 304

(*) On peut, par la même réaction, vérifier la présence de l'anion Br' . Il suffit d'ajouter, après addition de D1 et de l'amidon, une goutte de réactif B3. Il y a mise en liberté [odeur] de brome (surtout en chauffant légèrement) qui colore l'amidon en jaune brun.

En présence d'un mélange d'anion I' et Br' , le traitement par D1 colore d'abord l'amidon en bleu violacé ce qui détermine l'anion I' . Pour caractériser ensuite l'anion Br' , il suffit

de chauffer la préparation jusqu'à évaporation complète, puis on ajoute de nouveau quelques grains d'amidon et une goutte de réactif B₃. L'amidon se colore alors en jaune brun. Tenir également compte de l'odeur.

c) PRÉCIPITÉ :

rouge brique :

- cristaux en fuseaux ou losanges et micro-cristaux ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$)
[(31, 45), 60, 66, (119, 139), **312**]..... **Ag** 305
- microcristaux se transformant à la longue en croix (CrO_4Hg_2) [**17***, 66, 73, 136, 270] **Hg'** 305

bleu verdâtre floconneux

(Bleu de Prusse) [**37**, 246] **Fe(CN)₆'''''** 306

(*) Les anions ferricyanogène ($\text{Fe(CN)}_6'''$) et nitroprussique qui ne donnent pas de précipité avec DI, peuvent, par addition d'une goutte de H_2O_2 , être transformés en anion $\text{Fe(CN)}_6''''$ qui alors donne le précipité de Bleu de Prusse.

Par la réaction inverse, on peut également caractériser H_2O_2 , en ajoutant à la goutte d'essai une trace de ferricyanure et une goutte de DI. Il se forme un précipité de Bleu de Prusse.

On peut caractériser de la même façon l'anion CN' en le transformant soit en anion $\text{Fe(CN)}_6''''$ par action de SO_4Fe , soit en anion SCN' par action du polysulfure d'ammonium. Le traitement par DI donne le Bleu de Prusse dans le premier cas et une coloration rouge ($(\text{SCN})_3\text{Fe}$) dans le second cas.

jaune :

- microcristallin, parfois petits octaèdres
[28, **53**, **120**, 267, 275]..... **Pb** 307
- amorphe (CrO_4Tl) accompagné de prismes incolores (voir 308) assez solubles (ClO_3Tl) [**45**, 66, 139, 317] **Tl** 307

incolore, cristallisé:

— fig. 17 et 31 (ClO_3K)....[27, 61, 81 , 317]	K	308
— prismes avec troncatures (ClO_3')	Cs; Rb; Tl	308

D2 [$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_n\text{NaMgHgCoCd}$]:

Il y a un PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:

bleu, aggrégats hérissés d'épines

$((\text{SCN})_n\text{HgCoCd})$	SCN'	310
---------------------------------------	-------------	-----

rouge orangé:

— octaèdres et tables quadratiques (HgI_2) [(119, 133, 178), 246, 304 , 315].....	I'	311
— en fuseaux ou losanges ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$) et lamelles hexagonales allongées (CH_3COOAg)	Ag	312

incolore:

— lamelles hexagonales allongées (CH_3COOAg) [(31, 45), 60, 66, (119, 139), 305].....	Ag	312
— fig. 3, $((\text{CH}_3\text{COO})_n\text{UO}_2\text{MgNa})$, parfois cristaux triangulaires jaunâtres $((\text{CH}_3\text{COO})_n\text{UO}_2\text{Na})$ [104, 158, 273]	UO₂	313

D3 [PtCl_6H_2):

a) COLORATION:

rouge vineuse, accompagnée parfois d'octaèdres couleur de graphite (PtI_6'')

[(109, 133, 178), 246, 304 , 311]	I'	315
---	-----------	-----

b) OCTAÈDRES cubiques :

bruns, assez gros (PtBr_6M_2 ; $\text{M}=\text{K}$ ou NH_4)
 [(243, 246), **304***] Br 316

jaunes (PtCl_6''):

— très petits et se formant instantanément;
 voir:

- [(**26**, 46), **83**, 308] Cs
 - idem Rb
 - [45, 66, 139, **307**] Tl

— assez gros et se formant plus lentement
 (suivant concentration); voir: 317

- [**25**] NH_4
 - [27, 61, **81**, 308] K

D4 $[\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2]$:

Il y a un PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:

jaune verdâtre, petits octaèdres et cubes ou
 petits cristaux plus ou moins arrondis, se
 formant:

— à froid, $(\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3)$
 [(40, 67), (205, **234**, **256**), 288] (*) PO_4''' 320

(*)Les réactions 205, 234 ou 256 peuvent être
 masquées par la présence d'anion AsO_4''' ou
 d'anion Cl' [230^u].

— à chaud (cette réaction devient sans va-
 leur, si la réaction 320 est positive); voir:

- [(**202**, **220**, **255**), **284**, 322] AsO_4'''
 - [**79**, (**235**, **257**, **272**), **277***, 322] AsO_3''' ; As'''
 - [242, 288] PO_3' ; $\text{P}_2\text{O}_4'''$ 321
 - [70, **188**, (213, 227, 264), 286] $\text{PO}_3\text{H}''$

incolore, octaèdres (As_2O_3) [321] AsO_3''' ; AsO_4''' 322

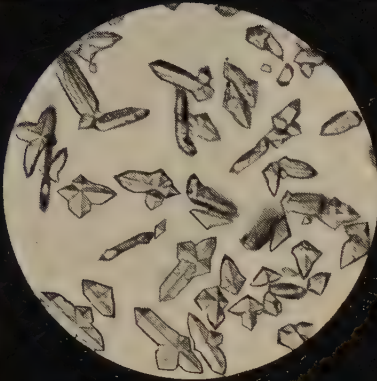


Fig.19



Fig.20

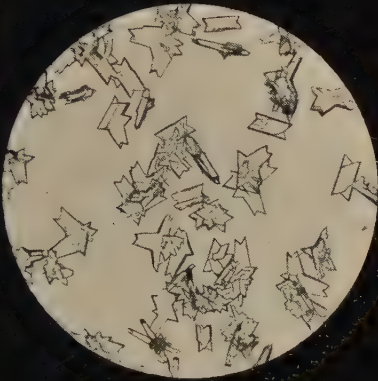


Fig.21

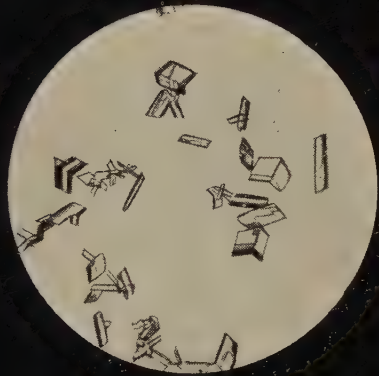


Fig.22

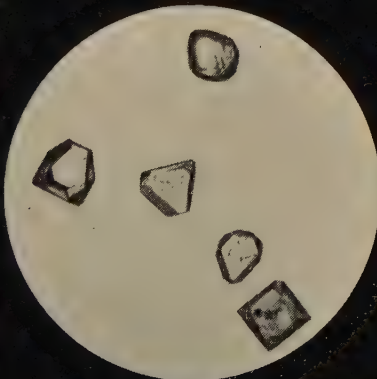


Fig.23

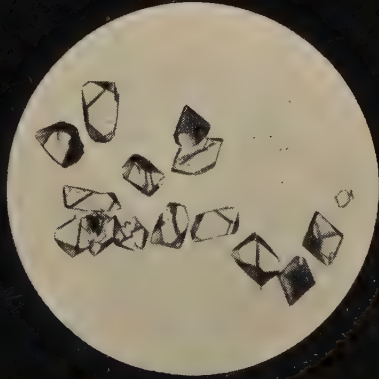


Fig.24

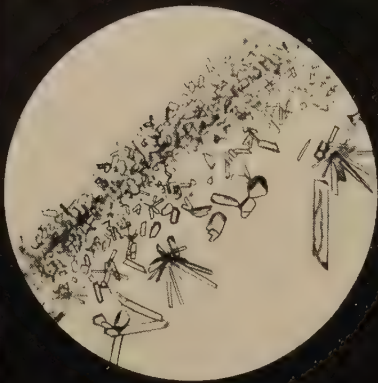


Fig.25

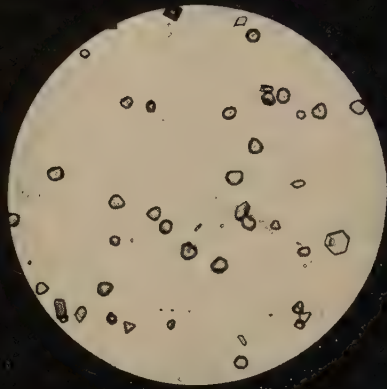


Fig.26

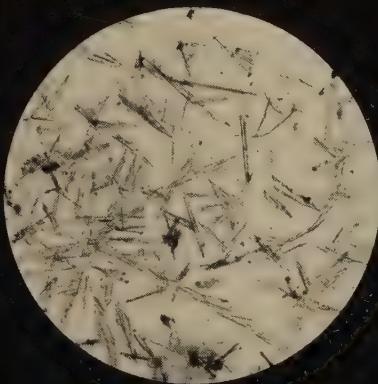


Fig.27

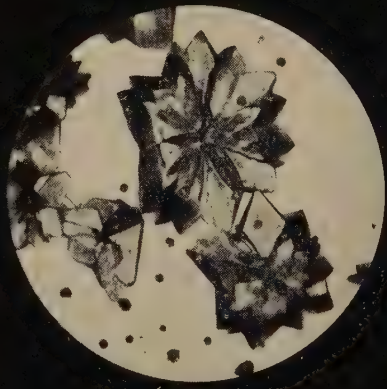


Fig.28



Fig.29

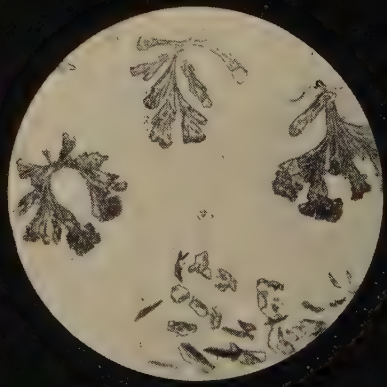


Fig.30

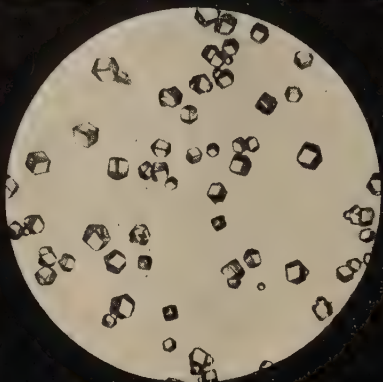


Fig.1

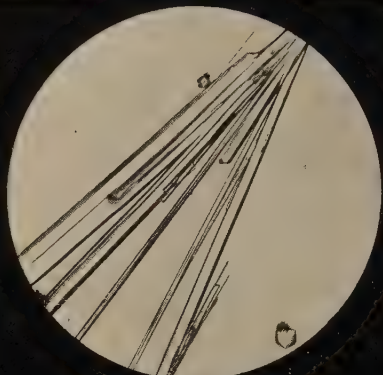


Fig.2

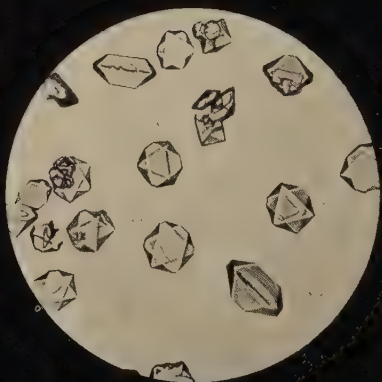


Fig.3

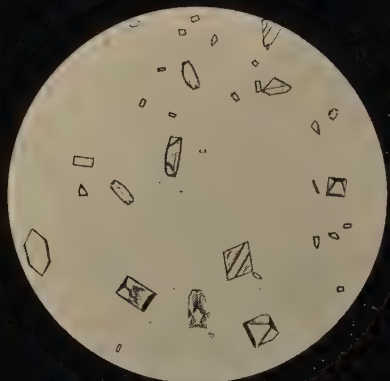


Fig.4

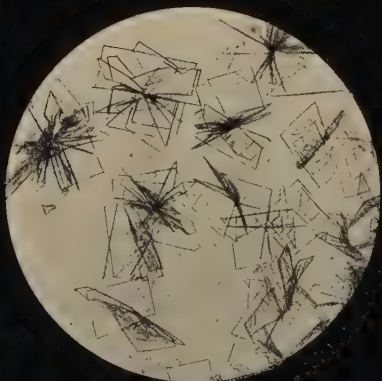


Fig.5

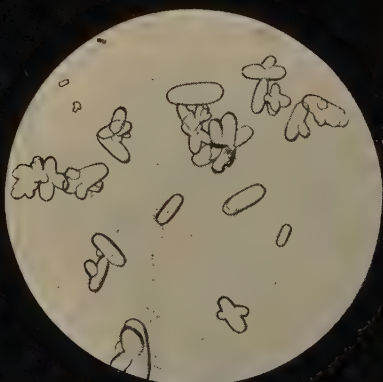


Fig.6



Fig.7

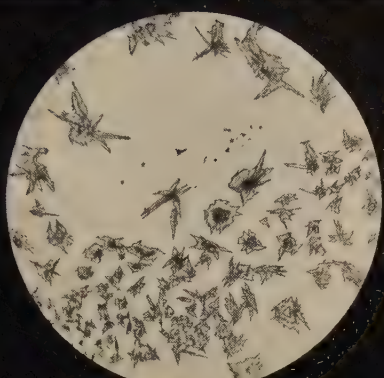


Fig.8

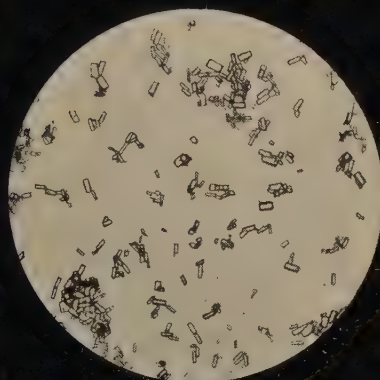


Fig.9

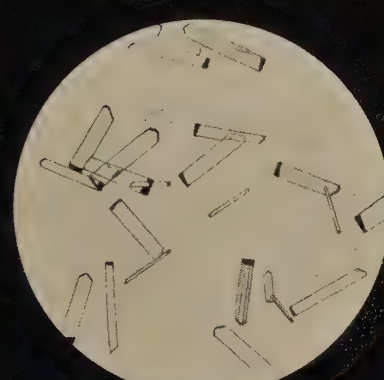


Fig.10

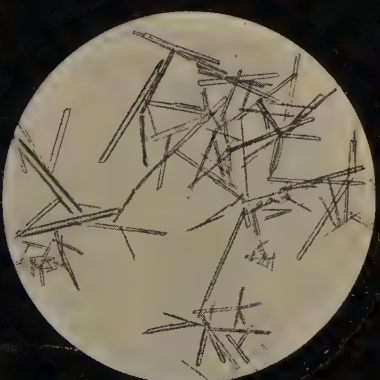


Fig.11



Fig.12

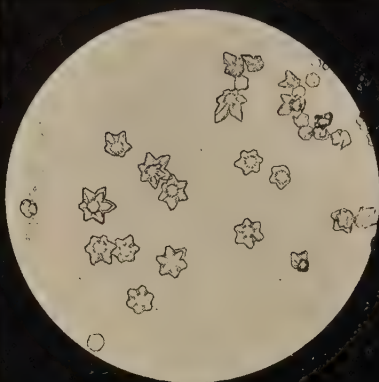


Fig.13

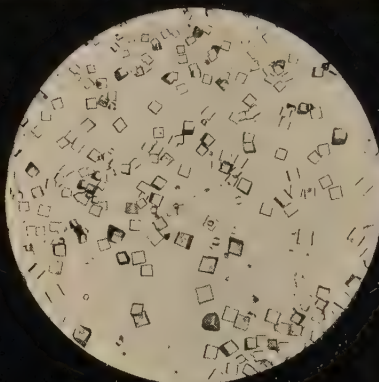


Fig.14

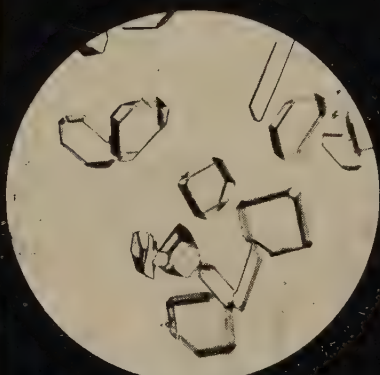


Fig.15



Fig.16



Fig.17

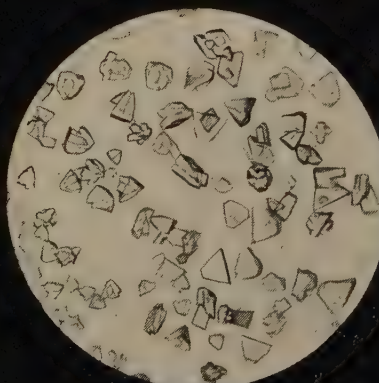


Fig.18

Explication des PLANCHES

Fig. 1-30: Microphotographies (E. STEIMETZ, V. FRANÇOIS). Grossissement: 120 X.

Fig. 31: Aquarelle par L. SIMON.

- Fig. 1: Silicotungstate d'ammonium.
2: Silicotungstate de potassium.
3: Acétate triple d'uranium, de zinc et de sodium.
4: Perchlorate de potassium.
5: Acétate double d'uranium et de baryum.
6: Fluosilicate de baryum.
7: Sulfocyanure de plomb.
8: Iodure d'étain.
9: Oxalate de cobalt.
10: Sulfocyanure double de mercure et de cadmium.
11: Oxalate d'ammonium.
12: Sulfocyanure de plomb.
13: Fluosilicate de sodium.
14: Chlorure de dimercuriammonium.
15: Tartrate d'ammonium.
16: Sulfate double d'aluminium et de césium.
17: Chlorate de potassium.
18: Phosphate ammoniaco-magnésien.
19: Sulfate d'argent.
20: Cyanure de mercure et d'argent.
21: Sulfate de calcium.
22: Tartrate d'argent.
23: Nitrate de baryum.
24: Tartrate de calcium.
25: Iodate de calcium.
26: Chlorure d'argent.
27: Acétate d'argent.
28: Molybdate d'argent.
29: Oxalate de manganèse.
30: Oxalate de zinc.
31: Chlorate de potassium vu en lumière polarisée.

FIG. 31



Cristaux de chlorate de potasse,
vus en lumière polarisée.

(Aquarelle Louis Simon)

VI. — TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉACTIONS

Le tableau synoptique des réactions réunit toutes les réactions traitées dans les tableaux d'analyse. Ces réactions sont réparties sur quatre groupes:

1^{er} groupe: **Réaction** (acidité, alcalinité); réactions des Oxydants et des Réducteurs;

2^{me} groupe: **Cations**;

3^{me} groupe: **Anions inorganiques**;

4^{me} groupe: **Anions organiques**.

Chaque ion, désigné par le *symbole* pour les cations et par la *formule chimique* pour les anions, est classé par ordre alphabétique, afin de faciliter sa recherche. La *désignation française* de l'ion est placée entre parenthèses, viennent ensuite les diverses réactions classées dans l'ordre des Tableaux d'Analyse. Chaque réaction est indiquée dans l'ordre par: 1° *le ou les réactifs* à employer, désignés en général par leur symbole; 2° *le numéro d'ordre* de la réaction renvoyant aux tableaux d'analyse; 3° *le produit de la réaction* exprimé par sa formule chimique; 4° *les remarques* concernant la réaction (sensibilité de la réaction exprimée en μ gr.).

Les réactions spécifiques, ou du moins les meilleures, sont imprimées en caractères gras.

Le tableau synoptique des réactions trouve surtout son emploi lorsque l'on part d'un corps connu dont il s'agit simplement de vérifier l'identité. Il suffit de connaître la formule chimique de ce corps et de rechercher sur ce tableau les réactions intéressant la détermination du cation et de l'anion du corps à analyser. On choisit pour chaque ion au moins une réaction spécifique que l'on essaie sur la solution du corps à analyser.

Le mode d'emploi de ce tableau est des plus simples. Admettons par exemple, que nous ayons à vérifier l'identité d'une solution de sulfate d'alumine dont la formule est $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$. Pour cela, nous aurons donc à rechercher dans le tableau, d'une part les réactions du cation Al, d'autre part celles de l'anion SO_4'' .

En consultant le groupe des cations au symbole Al, nous constatons que la principale réaction (en caractères gras) du cation Al emploie les réactifs B3 et B4. Cette réaction porte le numéro 195, c'est-à-dire que nous la trouverons dans le tableau B au numéro d'ordre 195. Le produit de la réaction est du sulfate double d'alumine et de césium. La remarque au sujet du cation Cr n'intervient pas ici, puisque nous savons avoir affaire au sulfate d'alumine. En consultant les autres réactions du cation Al nous en trouvons une qui nous intéresse dans ce cas particulier. C'est la réaction 124 obtenue, avec le réactif B1, mais seulement en présence d'une solution *assez concentrée* de *sulfate* d'alumine (voir la remarque). Or, c'est précisément notre cas. Le produit de la réaction est du sulfate double d'alumine et d'ammonium. Cette réaction, bien que moins sensible que la réaction 195, est d'autant plus intéressante dans notre cas qu'elle est suffisante pour la vérification de notre produit, puisqu'elle permet de déterminer et le cation Al et l'anion SO_4'' .

Pour vérifier notre produit nous aurons donc à exécuter la réaction 124 en traitant une goutte de solution assez concentrée de produit par une goutte de réactif B1 (pour le mode opératoire se rapporter au Tableau des Manipulations). Consultons ensuite le tableau B au numéro 124, afin de voir la forme de la réaction que nous devons obtenir. Nous lisons: Précipité cristallisé incolore fig. 16, octaèdres cubiques et rhombododécaèdres peu réfringents obtenus surtout par frottement.

Mais admettons que cette première réaction soit négative pour cause d'une concentration insuffisante de la solution. Dans ce cas, il suffira d'ajouter à la préparation d'abord une goutte de réactif B2, afin d'observer la réaction 158 qui est une réaction secondaire, on traitera ensuite par les réactifs B3 et B4 pour l'obtention de la principale réaction du cation Al, la réaction 195.

Le cation Al étant ainsi vérifié, il nous faudra maintenant rechercher la présence de l'anion sulfurique, SO_4'' . Consultons donc le tableau synoptique des réactions dans le groupe des anions inorganiques. Les réactions spécifiques pour l'anion SO_4'' sont les réactions 206 et 280 obtenues avec les réactifs C1 et C3. L'une ou l'autre de ces réactions étant positive nous pourrions conclure à la présence de l'anion sulfurique.

Comme nous venons de le voir, la vérification d'un produit peut se faire très rapidement.

Pour la vérification d'un mélange de sels dont on connaît la composition, on pourra, avant de commencer l'analyse, se servir d'un tableau de contrôle sur lequel on notera les réactions propres à chaque élément (voir p. 154).

PREMIER GROUPE

Réaction de la solution à analyser :

Papier au tournesol — voir essai préliminaire (p. 55).

B₁ — 105 — Réaction alcaline — Coloration bleue.

B₂ — 140 — Réaction acide — Effervescence : CO₂.

Réducteurs :

Amidon, **A2, A3** — **70** — Amidon, devant normalement se colorer, reste incolore.

B₁, B₂, B₃ — 130, 136, 188 — Mise en liberté de Hg métallique.

C₁, C₂ — 213, 227, 264, 270 — Mise en liberté de Ag métallique.

Oxydants :

Amidon, A₁, **A2** — **50** — Mise en liberté d'iode colorant l'amidon.

B₅ — 197 — Réaction de coloration.



DEUXIÈME GROUPE: **CATIONS.**

Ag (argent):

A1 — (31, 45) — SCNAg — précipité soluble dans un excès de A1.

A2 — 60 — CH_3COOAg .
66 — AgI .

B1 — (119, 139) — SCNAg — précipité soluble dans un excès de B1.

D1 — 305 — $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$ — [0,2 μ gr.].

D2 — 312 — CH_3COOAg .

Al (aluminium):

B1 — 124 — $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ — seulement avec $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ concentré.

B2 — 158 — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

B3, B4 — 195 — $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Cs}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ — [0,35 μ gr.]
voir cation Cr et 195*.

C2 — 275 — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

As (arsenic): voir anion AsO_3''' .

Au (or):

A1 — 13 — $(\text{SCN})_n\text{Co Au}$.

B1 — 108 — $(\text{SCN})_3\text{Au}$.

Ba (baryum):

A1 — 32 — $\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6\text{Ba}_4$.

46 — SO_4Ba — seulement avec Ba + oxydant.

A2 — 57 — SO_4Ba [0,05 μ gr.]
 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$.

A3 — 85 — $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ — voir Pb.

SiF_6Zn — 86 — SiF_6Ba — [0,09 μ gr.]

B2 — 157 — $(\text{CO}_3\text{Ba} + \text{C}_2\text{O}_4\text{Ba})$

B3 — 189 — SO_4Ba .

CI — 209 — $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$.

Be (glucinium) :

B2 — 158 — $\text{Be}(\text{OH})_2$.

C2 — 275 — $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Bi (bismuth) :

A2 — 52 — BiI_3 et BiI_4' .

B2 — 149 — $\text{C}_2\text{O}_4\text{Bi} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ — [0,01 μ gr.].

B4 — 194 — Cs_2BiCl_5 .

+ **NaI** — Cs_2BiI_5 — [0,01 μ gr.]

C2 — 275 — $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Ca (calcium) :

A1 — 30 — SO_4Ca , 2 H_2O — (Ca + oxydant).

32 — $\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6\text{Ca}_4$ — id. Sr et Ba.

A2 — 58 — $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

B1 — 125 — $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — (Ca + oxydant).

B2 — 148 — $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ — [0,06 μ gr.] — id. Sr.

B3 — 184 — $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — [0,04 μ gr.].

C2 — 265 — $\text{AsO}_4\text{CaNH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — (AsO_4CaH).

Cd (cadmium) :

A1 — 16 — $(\text{SCN})_n\text{CoHgCd}$ — (Cd + Hg'').

18 — $(\text{SCN})_n\text{CoZnCd}$ — (**Cd** + **Zn**).

19 — $(\text{SCN})_n\text{CoCd}$.

A2 — (55, 65) — HgI_2 — (Hg'' + Cd ou Cu).

B1, B3 — (117, 181) — $(\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Cd}$ — [1 μ gr.]
voir Mn, 180.

114 — $(\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Cd} + \text{HgI}_2$ — CdI_2 .

106 — $(\text{SCN})_n\text{HgCoCd}$ — (Cd + Co).

B2 — 157 — CO_3Cd .

B4 — 192 — Cs_4CdCl_6 — [0,01 μ gr.].

C2, $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ — 276 — $\text{C}_2\text{O}_4\text{Cd}$ — [0,34 μ gr.].

Co (cobalt):

B1 — **106** — $(\text{SCN})_2\text{Gg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Co}$ — [0,0001 μ gr.]

B2 — 142 — $\text{PO}_4\text{CoNH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

C2 — (252, 270) — complexe.

$\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ — 276 — $\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}$.

Cr (chrome):

B2 — (151, 158) — $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et PO_4Cr .

B3, B4 — **195** — $\text{SO}_4\text{Cs}_2 \cdot (\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ — voir 195*.

C2 — 274 — $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

C1, C2, H₂O₂ — **277** — CrO_4Ag_2 — [0,06 μ gr.] — voir 221*.

Cs (césium):

A1 — (26, 46) — $\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6\text{Cs}_8$ — voir Rb.

A3 — **83** — ClO_4Cs , puis Cs_4CdCl_6 — [0,01 μ gr.] — voir 83*.

D1 — 308 — ClO_3Cs .

D3 — 317 — PtCl_6Cs_2 — [0,01 μ gr.].

Cu (cuivre):

A1 — **10** — $(\text{SCN})_2\text{Cu}$.

22 — $(\text{SCN})_n\text{HgCoCu}$ — $(\text{Cu} + \text{Hg}^{''})$.

A2 — 50 — iodure d'amidon — oxydant.

(55, 65) — HgI_2 — $(\text{Cu} + \text{Hg}^{''})$.

66 — CuI_2 — [0,05 μ gr.].

B1 — 109 — HgI_2 — $(\text{Cu} + \text{I}')$.

110 — $(\text{SCN})_2\text{Hg} \cdot (\text{SCN})_2\text{Cu}$ — [0,1 μ gr.].

C2 — (251, 271) — $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2^{''}$ — [2 μ gr.].

Fe'' (ferreux):

B2 — 156 — $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

B1, B2, B3 — **172** — $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ et $(\text{SCN})_n\text{HgFe}$.

C2 — 273 — $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Fe⁺⁺⁺ (ferrique) :

A1 — 7 — **(SCN)₃Fe.**

B1 — 102 — **(SCN)₃Fe.**

B3, Fe(CN)₆K₂ — 172* — Bleu de Prusse — [0,002 μ gr.].

C2 — 270 — **Fe(OH)₃.**

Hg⁺ (mercureux) :

A1 — 17* — **(SCN)₂Co . (SCN)₂Hg + SCNHg**

A2 — 66 — **HgI.**

A2, A3 — 73 — **HgI₂ — Le réactif A3 transforme Hg⁺ en Hg⁺⁺**

B1, B2 — 136 — **SCNHg + HgCl, puis Hg — [0,2 μ gr.].**

C2 — 270 — **Hg — [0,2 μ gr.].**

D1 — 305 — **CrO₄Hg₂ — [0,5 μ gr.].**

Hg⁺⁺ (mercurique) :

A1 — 14 — **HgI₂ — (Hg⁺⁺ + IO₃[']).**

16 — **(SCN)_nHgCoCd — (Hg⁺⁺ + Cd).**

17 — **(SCN)₂Co . (SCN)₂Hg — [0,01 μ gr.].**

22 — **(SCN)_nHgCuCo — (Hg⁺⁺ + Cu).**

A2 — (55, 65) — **HgI₂.**

A2, A3 — 73 — **HgI₂ — [0,075 μ gr.].**

A3 — 73 — **HgI₂ — Hg en solution iodurée.**

C2 — 275 — **NH₂Hg⁺**

K (potassium) :

A1 — 15 — **Si(W₂O₇)₆K₈ — (CNK ou NO₂K).**

21 — **(NO₂)₆CoK₃ — NO₂K.**

27 — **Si(W₂O₇)₆K₈.**

A2 — 61 — **(CH₃COO)₂UO₂ . CH₃COOK.**

A3 — 81 — **ClO₄K — [0,1 μ gr.].**

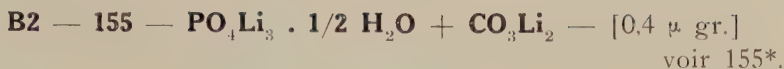
82 — **ClO₄K + SiF₆K₂ — (KF).**

D1 — 308 — **ClO₃K.**

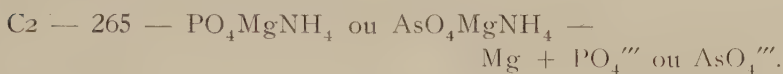
D3 — 316 — **PtBr₆K₂ — (K + Br').**

317 — **PtCl₆K₂ — [0,01 μ gr.].**

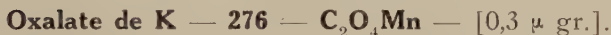
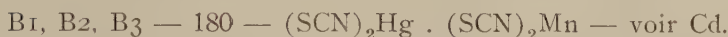
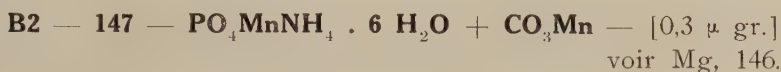
Li (lithium) :



Mg (magnésium) :



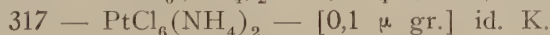
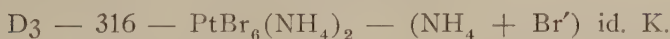
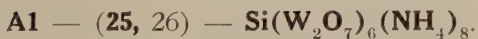
Mn (manganèse) :



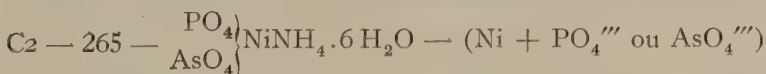
Na (sodium) :



NH₄ (ammonium) :



Ni (nickel) :



Pb (plomb):

- A₁ — 28 — (SCN)₂Pb.
A2 — (53, 78) — **PbI₂** — [0,2 μ gr.].
 62 — SO₄Pb.
 A₃ — 85 — (NO₃)₂Pb.
B1 — **120** — (SCN)₂**Pb** + **PbCl₂**.
 B₂ — 120 — C₂O₄Pb.
 B₁, B₂, B₃ — 185 — (SCN)₂Pb.
 C₂ — 307 — CrO₄Pb — [0,1 μ gr.].

Pd (palladium):

- A1** — **I2** — (SCN)_n**CoPd**.
 A₂, A₃ — I₂ — PdI₂ — [0,1 μ gr.].
 C₁, C₂ — 239 — complexe.

Pt (platine):

- A1** — **11** — (SCN)_n**CoPt**.
B1 — **111** — **PtCl₆(NH₄)₂** — [0,6 μ gr.].

Rb (rubidium):

- A1** — (26, 46) — **Si(W₂O₇)₆Rb₈**.
A3 — **83** — **ClO₄Rb**.
 D₁ — 308 — ClO₃Rb.
 D₃ — 317 — PtCl₆Rb₂ — [0,5 μ gr.].

Sb (antimoine):

- Amidon, A₂ — 50 — iodure d'amidon — (Sb⁺⁺⁺: oxydant).
A2, A₃ — (55, 65, 66, **72**) — **SbI₃**.
 B₂ — 158 — SbO₂H.
B4 — **194** — **Cs₂SbCl₅ . 2, 5 H₂O**.
B4 + **NaI** — **194** — **Cs₂SbI₅ . 2, 5 H₂O** — id. Bi [0,01 μ gr.].
 C₂ — 275 — SbO₂H.

Sn⁺⁺ (stanneux) :

A2, A3 — 70 — réducteur.

77 — **SnI₂**, puis **SnI₄**.

B_I — 130 — Hg — excès de Sn⁺⁺.

B_I, B₂ — 139 — HgCl — trace de Sn⁺⁺ — [0,07 μ gr.].

B₂ — 158 — Sn(OH)₂.

B_I, B₂, B₃, B₄ — **196** — **SnCl₄ . 2 CsCl** — Sn⁺⁺ est transformé
en Sn⁺⁺⁺.

C_I, C₂ — 270 — Sn(OH)₂ + Ag.

Sn⁺⁺⁺ (stannique) :

A2, A3 — **76** — **SnI₄**.

B₂ — 157 — Sn(OH)₄.

B₄ — **196** — **SnCl₄ . 2 CsCl** — [0,01 μ gr.].

C₂ — 275 — Sn(OH)₄.

Sr (strontium) :

A_I — 26 — SO₄Sr — (Sr + oxydant).

32 — Si(W₂O₇)₆Sr₄ — id. Ca et Ba.

A2 — **63** — **SO₄Sr** [0,2 μ gr.]
(CH₃COO)_nUO₂Sr.

B₂ — **148** — **C₂O₄Sr** — id. Ca [0,8 μ gr.].

B₃ — 186 — SO₄Sr — [0,2 μ gr.].

Ti (titane) :

B_I — (103, 130) — Hg.

H₂O₂ — **103*** — **TiO₄''**.

B₂ — 159 — Ti(OH)₄.

C₂ — 275 — Ti(OH)₄.

Tl (thallium) :

A_I — 45 — SCNTl.

A₂ — 66 — TlI — [0,03 μ gr.].

B₁ — 139 — SCNTl.

D1 — 307 — CrO₄Tl + ClO₃Tl.

D₃ — 317 — PtCl₆Tl₂ — [0,003 μ gr.].

UO₂ (uranium):

B₁ — 104 — U₂O₇(NH₄)₂ — coloration jaune.

B₂ — 158 — complexe.

C₂ — 273 — (UO₂)₂O₃(NH₄)₂.

D2 — 313 — (CH₃COO)_nUO₂MgNa — [0,6 μ gr.].

Zn (zinc):

A₁ — 18 — (SCN)_nCoCdZn — (**Zn + Cd**).

B1 — (127, 137) — (SCN)₂Hg . (SCN)₂Zn.

135 — (SCN)₂Ilg . (SCN)₂Zn — (ZnI₂).

B2 — 150 — 3 CO₃K₂ . 8 CO₃Zn . 8 H₂O — [0,01 μ gr.].

C₂O₄K₂ — 276 — C₂O₄Zn — [0,1 μ gr.].

Zr (zirconium):

A₂ — 67 — ZrO(SO₄)₂''.

B₂ — **159** — Zr(OH)₄.

B3 — ZrO(SO₄)₂''.

C₂ — 275 — Zr(OH)₄.



TROISIÈME GROUPE: ANIONS INORGANIQUES.

AsO₃''' (arsénieux); **As'''** (cation arsénic):

A1 — (40, — AsO₃CoH — { avec solution neutre
A2 — 67) — AsO₃(UO₂)H — { ou légèrement acide.

A2, A3 — 79 — AsI₃ — [1 μ gr.].

**C1, C2 — (235, — AsO₃Ag₃ — solution neutre.
257, 272) — AsO₃Ag₃ — solution acide.**

**C1, C2, H₂O₂, C3 — 277 — AsO₄CaNH₄ · 6 H₂O — [0,035 μ gr.]
AsO₄Ag₃.**

C3 — 288 — AsO₃CaH.

**D4, NO₃H 1/3 — 321 — AsO₄(MoO₃)₁₂(NH₄)₃ — [0,22 μ gr.]
à chaud.**

322 — As₂O₃ — [0,14 μ gr.].

AsO₄''' (arsénique):

A1 — (40, — AsO₄CaH — { avec solution neutre
A2 — 67) — AsO₄(UO₂)H — { ou légèrement acide.

**C1, C2 — (220, — AsO₄Ag₃ — solution neutre.
202, 255) — AsO₄Ag₃ — solution acide.**

— 253 — AsO₄Ag₃ et AsO₄CoNH₄ — (AsO₄)₂Co₃.

C2 — 265 — AsO₄MNH₄ · 6H₂O — AsO₄MH (M=Mg, Ca, Co, Ni)

C2, C3 — 284 — AsO₄CaNH₄ · 6 H₂O — [0,035 μ gr.].

**D4, NO₃H 1/3 — 321 — AsO₄(MoO₃)₁₂(NH₄)₃ — [0,22 μ gr.]
à chaud.**

322 — As₂O₃.

BO₂' (borique):

AI — 42 — (BO₂)₂Co.

BI — 105 — réaction alcaline.

B₃, **fibres au curcuma** — **171** — **coloration rose** - [0,0005 μ gr.]

CI, C₂ — 242 — BO₂Ag.

C₃ — 288 — (BO₂)₂Ca.

Br' (brome):

Amidon — 1 — bromure d'amidon — (**Brome libre**) [2 μ gr.].

CI, C₂ — (243, 246) — AgBr.

D1, B₃, amidon — **304*** — **bromure d'amidon** — [2 μ gr.]
même en présence d'anion I'.

D₃ — 316 — PtBr₆M₂ (M=K ou NH₄) — Br' + K ou NH₄
[0,24 μ gr.].

BrO₃' (bromique):

A1, amidon — **6** — **Br libre** — (odeur et bromure d'amidon)

A₂, amidon — 50 — Iodure d'amidon — oxydant.

51 — Effervescence.

CI, C₂ — 242 — BrO₃Ag.

Cl' (chlore):

C1, **C2** — (**230**, **243**) — **AgCl** — voir 230* [0,05 μ gr.].

ClO' (hypochloreux):

A₂, amidon — 50 — iodure d'amidon — oxydant.

BI — 101 — Cl (effervescence).

C1, **C2** — (**223**, **230**) — **AgCl** + **O** (effervescence).

ClO₃' (chlorique):

A1, A2, amidon — 50 — iodure d'amidon — oxydant.

B2 — 145 — ClO₃K.

B4 — 193 — ClO₃Cs.

B5 — 197 — coloration bleue — voir 197*.

C1, C2, C3 — 290 — pas de réactions.

ClO₄' (perchlorique):

A2, amidon — 50 — iodure d'amidon — oxydant.

B1 — (116, — ClO₄NH₄ — solution très concentrée.

B2 — 143) — ClO₄K — [0,1 μ gr.].

C2 — 258 — ClO₄NH₄ — solution concentrée.

C1, C2, C3 — 290 — pas de réactions.

CN' (cyanogène):

A1 — (8, — (CN)₂Co + (CNO)₂Co — voir 9*.

46) — (CN)₂Co.

15 — Si(W₂O₇)₆K₈ — CNK.

17* — complexe — (CN)₂Hg.

B1 — 128 — (CN)₂Hg . SCNNH₄.

C1, C2 — 207 — complexe — (CN)₂Hg.

245 — CNAg — voir 245*.

D1, SO₄Fe $\xrightarrow{\quad}$ 306* — Bleu de Prusse — CN' transformé en Fe(CN)₆'''

CNO' (cyanique):

A1 — 9 — (CNO)₂Co.

C1, C2 — 238 — CNOAg.

CO₃'' (carbonique):

A1, **A2 — (3, 41, 51) — CO₃Co + CO₂ (effervescence) — v. 6*.**

B1 — 134 — CO₃Hg.

C1, C2 — 237 — CO₃Ag₂.

C3 — 287 — CO₃Ca — [0,003 μ gr.].

CO₃H' (bicarbonique) :

A1 — **3** — **CO₂** (effervescence) + **CO₃Co**.

B1 — **101** — **CO₂** (effervescence).

134 — **CO₃Hg**.

C1 — **229** — **CO₂** (effervescence).

C1, C2 — **237** — **CO₃Ag**.

C3 — **287** — **CO₃Ca** — [0,003 μ gr.].

CrO₄'' (chromique); **Cr₂O₇''** (bichromique) :

A2, amidon — **50** — iodure d'amidon — oxydant.

C1 — **201** — **CrO₄Ag₂ + SO₄Ag₂** — (**CrO₄'' + SO₄''**).

(**204**, — **CrO₄Ag₂** — solution acide [0,06 μ gr.]

C1, C2 — **221**) — **CrO₄Ag₂** — solution neutre (voir 221*).

F' (fluor) :

A1 — (46, — **SiF₆Na₂** — corrosion de la lame de verre
[2 μ gr.].

A2 — 59, — **SiF₆Na₂** — corrosion de la lame de verre
[2 μ gr.].

A3 — 84) — **SiF₆Na₂** — corrosion de la lame de verre
[2 μ gr.].

82 — **SiF₆K₂** — (**KF**).

B3 — **182** — **SiF₆Na₂** — corrosion de la lame de verre.

C1 — **214** — **LiF**.

C3 — **288** — **CaF₂**.

Fe(CN)₆''' (ferricyanogène) :

A1 — **38** — **Fe(CN)₆)₂Co₈**.

C1, C2 — **222** — **Fe(CN)₆Ag₃**.

D1, H₂O₂ — **306*** — Bleu de prusse — [0,002 μ gr.].

Fe(CN)₆''' (ferrocyanogène) :

A1 — 37 — Fe(CN)₆Co₂.

C1, C2 — 246 — Fe(CN)₆Ag₄.

D1 — 306 — Bleu de Prusse — [0,002 μ gr.].

Fe₂(CN)₁₀(NO₂)₂''' (nitroprussique) :

A1 — 38 — sel de Co.

B1 — 112 — sel d'ammonium.

B5 — 197 — réaction de coloration (NO).

C1, C2 — 222 — sel d'argent.

D1, H₂O₂ — 306* — Bleu de Prusse.

I' (iode) :

Amidon — 2 — iodure d'amidon — Iode libre [0,17 μ gr.].

A3 — 74 — HgI₂ — Solution iodurée de HgI₂.

B1 — (109, 133, — HgI₂ — traces ou (I'+Cd ou Cu).

B1, B3 — 178) — HgI₂.

C1, C2 — 246 — AgI — [0,17 μ gr.].

D1, amidon — 304 — iodure d'amidon — voir 304* [0,17 μ gr.]

D2 — 311 — HgI₂ — [0,2 μ gr.].

D3 — 315 — PtI₆'' — [0,2 μ gr.].

IO₃' (iodique) :

A1, amidon — 5 — iodure d'amidon.

B1 — 122 — IO₃NH₄.

C1, C2 — 236 — IO₃Ag — [2 μ gr.].

C3 — 283 — (IO₃)₂Ca.

MnO₄' (permanganique) :

A1 — 36 — MnO₂ (décoloration).

B1 — 131 — **MnO₂ (décoloration).**

B1, B3 — 180 — (SCN)_nHgMn.

C1, C2 — 226 — MnO₄Ag.

MoO₄'' (molybdique) :

A1 — (20, — SiO₃(MoO₃)₁₂'''.

A3 — 80) — PO₄(MoO₃)₁₂''' — [0,13 μ gr.].

B2, B3 — (141, 176) — **PO₄(MoO₃)₁₂'''**.

A2 — 67 — MoO₄UO₂.

CI, C2 — 231 — MoO₄Ag₂.

NO₂' (nitreux) :

A1 — 4 — NO₂ (effervescence faible).

15 — Si(W₂O₇)₆K₈ — **NO₂K**.

21 — (NO₂)₆CoK₃ — NO₂K.

A2, amidon — 50 — iodure d'amidon — oxydant [0,25 μ gr.].

51 — NO₂ (effervescence).

B3, **B5 — 170 — réaction de coloration — voir 197*.**

CI, C2 — (212,242) — NO₂Ag.

NO₃' (nitrique) :

B5 — 197 — réaction de coloration — voir 197*.

CI, C2 — 290 — pas de réactions.

PO₂H₂' (hypophosphoreux) :

B1, B3 — (130, 188) — Hg métallique — à froid.

CI, C2 — (213, 227, 270, — PO₂H₂Ag + Ag métallique
à chaud.
265) — PO₄MgNH₄ + Ag métallique — PO₂MgH.

PO₃H'' (phosphoreux) :

A2, amidon, A3 — 70 — **réducteur.**

B1, B3 — 188 — Hg métallique — à chaud.

CI, C2 — (213, 227, 264) — PO₃HAg₂ + Ag métallique.

C3 — 286 — PO₃HCa.

D4, NO₃H — 321 — PO₄(MoO₃)₁₂(NH₄)₃ — à chaud.

PO₄''' (phosphorique) :

A1 — (40, — (PO₄)₂Co₃. } avec solution neutre
A2 — 67) — (PO₄)₂(UO₂)₃. } ou légèrement acide.

C1, C2 — (205, 256, 253, — PO₄Ag₃ — solution acide.
234) — PO₄Ag₃ — solution neutre.
(voir 320*).

C2 — 265 — PO₄MNH₄ · 6 H₂O —
PO₄MH (M=Mg, Mn, Ni, Co).

C3 — 288 — PO₄CaH.

D4, NO₃H — 320 — PO₄(MoO₃)₁₂(NH₄)₃ — [0,045 μ gr.].

PO₃' (métaphosphorique) :

P₂O₄'''' (pyrophosphorique) :

A1 — (40, — sel de CO.

A2 — 67) — sel de UO₂.

C1, C2 — 242 — sel de Ag.

C3 — 288 — sel de Ca.

D4, NO₃H — 321 — PO₄(MoO₃)₁₂(NH₄)₃ — à chaud.

S'' (soufre) :

A1 — 35 — CoS.

B1 — 132 — HgS.
105 — réaction alcaline.

C1 — 228 — Ag₂S.

SCN' (sulfocyanogène) :

C1, C2 — (211, 244) — SCNAg.

D1 — 301 — (SCN)₃Fe.

D2 — 310 — (SCN)₂Hg · (SCN)₂Co.

SeO₃'' (sélénieux) :

A1 — (23, 39) — Se — [0,15 μ gr.].

B1, B2 — 133, 175 — Se — [0,15 μ gr.].

C1, C2 — 240 — SeO₃Ag₂.

C2, H₂O₂, **C3** — 277 — SeO₄Ca.

SeO₄'' (sélénique) :

C1 — 206** — SeO₄Ag₂.

C3 — 280 — SeO₄Ca.

SiF₆'' (fluosilicique) :

B1 — 121 — SiF₆Na₂ — [0,005 μ gr. Si].

C1, C2, — 263 — Si(OH)₄ + LiF — SiF₆'' est décomposé
par C2 en silice et F'.

SiO₃'' (silicique) :

A1, A3 — 43 — Si(OH)₄.

B1 — 138 — Si(OH)₄.

C1, C2 — 242 — SiO₃Ag₂.

C3 — 288 — SiO₃Ca.

Voir mise en solution (p. 54) : Détermination de la
silice dans les silicates insolubles [0,005 μ gr. Si].

Si(W₂O₇)₆H₈ (silicotungstique) :

B1 — 115 — Si(W₂O₇)₆(NH₄)₈.

S₂O₃'' (hyposulfureux) :

A1 — (44, — S.

A3 — 75) — S.

A2, amidon, A3 — 70 — **réducteur.**

B3 — 187 — S — à chaud.

C1, C2, — 225 — S₂O₃Ag₂ → Ag₂S + SO₄''
C3 — 280 — SO₄Ca

D1 — 303 — réaction de coloration.

SO₃'' (sulfureux) :

A2, amidon, A3 — 70 — réducteur.

C1, C2 — (206*, 242) — SO₃Ag₂.

C3 — (281, — SO₃Ca, puis
280) — SO₄Ca, 2 H₂O.

SO₄'' (sulfurique) :

B1 — 124 — (SO₄)₃Al₂ · SO₄(NH₄)₂ · xH₂O — (SO₄)₃Al₂.

C1 — (201. — SO₄Ag₂+CrO₄Ag₂ — (SO₄''+CrO₄'').

206) — **SO₄Ag₂** — voir 206*.

C3 — 280 — SO₄Ca, 2 H₂O — [0,6 μ gr.].

S₂O₈'' (persulfurique) :

A2, amidon — 50 — iodure d'amidon — oxydant.

C1, C2, — (**206, 250**) — **SO₄Ag₂+Az**, parfois Ag₂O₂.

C3 — **280** — **SO₄Ca, 2 H₂O** — voir 280*.

TeO₃' (tellureux) :

A2 — **54** — **TeI₄** — [0,6 μ gr. Te].

B4 — **190** — **Cs₂TeCl₆** — [0,3 μ gr. Te].

C2 — 275 — TeO₃NH₄.

TeO₄' (tellurique) :

B2 — 154 — TeO₄NH₄.

C2 — 266 — TeO₄NH₄.

VO₃' (vanadique) :

B1 — (**113**, — **VO₃NH₄** — [0,3 μ gr. V].

107) — **VO₃NH₄** — (**VO₃'** en présence de Fe⁺⁺⁺).

C1, C2 — **233** — **V₂O₇Ag₄** — [0,07 μ gr. V].

WO₄'' (tungstique) :

C1, C2 — 241 — WO₄Ag₂.



QUATRIÈME GROUPE: ANIONS ORGANIQUES

CH₃COO' (acétique):

C1, C2 — (210, 262) — CH₃COOAg.

COO.COO'' (oxalique):

A1 — 29 — C₂O₄Co.

B1 — 118 — C₂O₄(NH₄)₂.

**C1, C2 — (232, — C₂O₄Ag₂ + C₂O₄Mn — C₂O₄Mn,
242) — C₂O₄Ag₂.**

C3 — 285 — C₂O₄Ca.

COO(CHOH)₂COO'' (tartrique):

B1, B2 — 123 — sel de NH₄ ou de K.

C1, C2 — (208, 260, 242) — sel de Ag.

C2 — 261 — sel de Ca ou de Sr - Tartrates de Ca ou de Sr

C3 — 282 — tartrate de Ca.

CHAPITRE V

DOMAINE D'APPLICATION DE NOTRE MÉTHODE

Notre méthode a été surtout établie en vue de l'analyse des sels simples dont elle permet de déterminer rapidement le cation et l'anion. Nous avons étudié un grand nombre de cations et d'anions inorganiques courants auxquels nous avons ajouté quelques anions organiques (acétique, oxalique, tartrique) ainsi que les principaux corps rares tels que: césium, rubidium, palladium, sélénium, tellure, thallium, tungstène, vanadium, zirconium, etc... On trouvera dans le tableau synoptique des réactions, ainsi que dans la table des matières une liste complète de tous les cations et anions étudiés.

Il peut arriver que certains éléments d'un mélange de sels échappent à l'analyse, s'ils sont en trop petite quantité, mais on parviendra cependant à déterminer au moins les principaux, en particulier dans le groupe des alcalins et des alcalino-terreux, dont l'analyse macrochimique est assez délicate. On tiendra également compte de certaines réactions négatives pouvant rendre de précieux services en vue des recherches ultérieures.

Dans quelques cas, il sera pourtant nécessaire de procéder à la séparation des éléments en groupes, par la méthode d'analyse usuelle. Chaque groupe renfermant un nombre limité d'éléments connus il sera donc bon d'essayer les réactifs microchimiques appropriés à la recherche de ces éléments au lieu de poursuivre, dans chaque groupe, la séparation jusqu'à l'élément isolé.

Enfin, notre méthode présente un avantage incontestable sur les méthodes d'analyse macrochimique lorsqu'il s'agit de l'analyse d'un mélange de sels se trouvant à l'état solide. Nous pouvons, en effet, établir le plus souvent la nature exacte des sels entrant dans la composition du mélange, ce qui est impossible avec les méthodes d'analyse usuelles. Avec ces dernières on ne peut, en effet, qu'énumérer les éléments trouvés, d'une part les cations, d'autre part les anions, sans toutefois pouvoir affirmer que l'on a affaire à tel ou tel sel, et pourtant cette détermination, qui dans certains cas peut avoir une grande importance, est assez facile à exécuter avec notre méthode, grâce aux quantités très petites de produit nécessaires à l'analyse. Tout le problème réside dans l'analyse d'une série de parcelles de poudre que l'on aura soigneusement séparées à l'aiguille en se servant du microscope ou d'une forte loupe.

L'application de notre méthode est tout indiquée dans les analyses toxicologiques où l'on a généralement à rechercher un sel simple. Pour ces analyses on n'a d'ailleurs très souvent que peu de substance à sa disposition.

Citons comme autres applications, la détermination des minéraux, les analyses d'eaux, en particulier les analyses d'eaux minérales, les analyses biologiques, surtout l'analyse d'urine, dans laquelle on recherchera le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium, les chlorures, les phosphates, etc...

Enfin, la chimie végétale pourra se servir également de notre méthode pour la recherche de matières minérales, soit par l'analyse des cendres, soit par localisation directe des éléments sur des coupes végétales.

EXEMPLES D'ANALYSES

Parmi les nombreuses applications de notre système d'analyse microchimique, nous avons choisi, à titre d'exemples, une ou plusieurs analyses dans des domaines très différents:

1° **Analyse chimique:**

Analyse d'un mélange de sels.

2° **Minéralogie:**

Analyse de:

- a) Smaltine (arséniure de cobalt);
- b) Vanadinite (chlorovanadate de plomb);
- c) Hornblende (silicate de calcium et de magnésie).

3° **Botanique:**

Détermination des substances minérales par localisation dans les plantes suivantes:

- a) Feuille de Figuier. *Ficus elastica*. Urticacées.
- b) Racine de Salsifis. *Tragopogon pratensis*. Composées.
- c) Tige de *Peireskia aculeata*. Cactées.

4° **Biologie:**

Analyse d'urine.

I. — Analyse chimique

ANALYSE D'UN MELANGE DE SELS

Nous avons à analyser un mélange de sels dont nous sommes sensés ignorer la composition. Le produit à analyser est à l'état solide. Nous procédons à sa mise en solution.

Mise en solution.

Elle se fait soit directement sur une lame de verre en traitant quelques milligrammes de produit par environ cinq millimètres cubes de dissolvant, soit dans un petit tube à essai lorsque nous disposons de suffisamment de substance. On fera une solution à environ 10 %. Le premier dissolvant à essayer est l'eau distillée, d'abord à froid, puis à chaud. Nous constatons que la majeure partie de la poudre est soluble dans l'eau froide. Pour faciliter l'analyse, nous pourrions faire une première analyse sur cette solution aqueuse filtrée, puis refaire une deuxième recherche sur le résidu qui est soluble dans l'acide nitrique. Nous préférons cependant opérer sur une seule solution en ajoutant à la solution aqueuse quantité suffisante d'acide nitrique pour dissoudre le résidu. La solution est prête pour l'analyse.

Essais préliminaires (voir p. 55).

Nous savons déjà par la mise en solution que la réaction est acide et que l'eau ne forme pas de précipité. Il ne nous reste donc qu'à faire l'essai par évaporation d'une goutte de solution. Cet essai qui d'ailleurs n'est pas indispensable ne nous donne dans ce cas particulier pas de cristallisation intéressante. Nous pouvons par conséquent aborder l'analyse proprement dite.

ANALYSE PROPREMENT DITE

Prenons le tableau des manipulations et suivons strictement le mode opératoire. Déposons sur quatre lames de verre bien propres une goutte de la solution à essayer. Ce seront les préparations A, B, C et D.

Commençons par la préparation A. L'amidon ajouté en très faible quantité reste inchangé. L'addition du réactif A1 provoque la formation d'une coloration rouge que l'on doit observer à l'œil nu. Il ne faut donc pas oublier de *faire toutes les manipulations* non pas sur la platine du microscope, mais à *côté du microscope sur un fond blanc*. Pour déterminer ce que signifie cette coloration rouge nous consultons le *Tableau des Manipulations* et nous lisons en A1c derrière le mot « coloration » les numéros (7-9). Ces chiffres nous renvoient aux numéros correspondants du « *Tableau A* ». En consultant ce dernier au numéro 7 nous déterminons le cation ferrique, Fe^{+++} .

En examinant maintenant la préparation au microscope nous constatons la présence d'un précipité cristallisé bleu. Consultons, comme pour le fer, le *Tableau des Manipulations*: en A1d^a précipité cristallisé bleu: 15 à 19, puis le *Tableau A* de 15 à 19. Nous observons que les cristaux bleus ont la forme d'aiguilles ou de rosettes épineuses. Nous arrivons ainsi à la détermination du cation mercurique, Hg^{++} .

De plus, sur les bords de la préparation il se forme, un peu plus lentement des cristaux incolores. Le *Tableau des Manipulations* nous indique les numéros 25-32. La forme des cristaux, correspondant à la fig. 1 nous permet de conclure à la présence du cation ammonium, NH_4 . Le seul réactif A1 nous aura donc déjà déterminé trois cations importants, Fe^{+++} , Hg^{++} et NH_4 . Sur cette même préparation nous pourrions ensuite faire agir successivement les réactifs A2 et A3. Nous aborderons ensuite les préparations B, C et D.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il est bon de faire un tableau de contrôle, surtout lorsqu'il s'agit de l'analyse d'un mélange de sels. Sur ce tableau on inscrira, au fur et à mesure de leur détermination, les éléments, cations et anions, ainsi que leurs réactions de contrôle qui sont indiquées dans les tableaux d'analyse devant l'élément déterminé. Nous trouverons à la page 153 le tableau de contrôle concernant l'analyse de ce mélange de sels.

Dans ce tableau nous noterons en premier lieu le cation Fe^{+++} , dans la colonne « *Éléments déterminés* ». Sur la même ligne, dans la colonne A1, inscrivons le chiffre 7 en caractères gras, surmonté d'un signe +. C'est en effet la réaction N° 7 qui a permis la détermination du cation ferrique. Les réactions de

contrôle pour ce cation sont indiquées [102, 172*, 270]. Nous notons donc le numéro 102 dans la colonne B1, le n° 172* dans la colonne B3, et le numéro 270 dans la colonne C2. Au moment où nous ferons agir le réactif B1, nous serons donc prévenu, par un simple coup d'œil sur la colonne B1 du tableau de contrôle, qu'au chiffre 102 du tableau B nous pouvons trouver une réaction pour le diagnostic du cation Fe^{+++} .

Mais le principal intérêt de ce tableau réside surtout dans le fait qu'il nous avertit de l'inutilité de certaines réactions et nous en évite, par conséquent, l'exécution. Si, en effet, nous consultons le tableau de contrôle de cette analyse, nous constatons d'une part que les cations Hg^{++} , Pb , Mg et Al présentent tous une réaction de contrôle commune obtenue avec le réactif C2, la réaction 275 dans la colonne C2, d'autre part que les cations NH_4 et K donnent la même réaction 317 avec le réactif D3. Il est donc inutile d'exécuter cette dernière réaction 317 et l'on ne tiendra également pas compte de la réaction 275.

Voici comment se présente la suite des opérations concernant ce mélange et rapportée tableau par tableau. Comparez au fur et à mesure au tableau de contrôle.

PRÉPARATION A

Al:

Ajouter une trace d'amidon: (inchangé), puis une goutte de réactif A1. Observer. Il y a:

COLORATION (7 - 9) : rouge sang (102, 172* 270)	Fe^{+++}	7
--	-------------------	---

PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:

bleu (15-19), aiguilles et rosettes épineuses (55, 65), 73, 275)	Hg^{++}	17
incolore (25-32); consultez les fig. 1,2,7,9,21: fig. 1, petits cubes et rhombododécaèdres (317)	NH_4	25

A2:

Faire diffuser le réactif A2. Il y a :

PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:

jaune (53), en paillettes hexagonales et microcristaux (28, 85, 120 , 185, 267, 275, 307)	Pb	53
incolore (56-63), fig. 3, soluble dans A3 (86)	Na	56

A3:

Ajouter le réactif A3. Il y a :

PRÉCIPITÉ:

rouge orangé, octaèdres, bipyramides et tables carrées; réaction 17 positive	Hg⁺⁺	73
incolore cristallisé (81-85): fig. 4 (27, 61, 308, 317)	K	81

RÉACTION DE CONTROLE:

au fluosilicate de zinc : fig. 13	Na	86
--	-----------	----

PRÉPARATION B

B1:

Ajouter le réactif B1. Il y a :

COLORATION (**102-105**):

rouge sang	Fe⁺⁺⁺	102
----------------------	-------------------------	-----

PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ bleu (**106**):

cristaux triangulaires ou agrégats hérissés d'épines (142, (252, 270))	Co	106
--	-----------	-----

B2:

Faire diffuser le réactif B2. Il y a :

a) EFFERVESCENCE	(140)	Réaction acide	140
b) PRÉCIPITÉ cristallisé:			
rose brunâtre (142); petits prismes maclés. incolore (143-155) :		Co	142
- cristaux en forme d'X, de feuille de fougère, de pierre tumulaire et fig. 18, facilement soluble dans B3	(275)	Mg	146
- petits octaèdres peu réfringents, solubles dans B3; réaction 63 négative (58, 184)		Ca	148

B3:

Ajouter le réactif B3. Il y a :

COLORATION rouge sang (172)	Fe ⁺⁺⁺ (*)	172
(*) Réaction de contrôle au ferrocyanure de K.		
PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:		
bleu — voir 106, Co.		
incolore (181-186): prismes plats à faces terminales obliques (fig. 21) ou cristaux aciculaires en faisceaux	Ca	184

B4:

Ajouter le réactif B4. Il y a :

PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:		
incolore (192-196): octaèdres cubiques assez gros, fig. 16; solution primitive incolore (158, 275)	Al	195

B5:

Faire diffuser le réactif B5. Il y a :

COLORATION : bleue (197) :

les réactions 50, 145 et 193 sont négatives
(290)

NO₃' 197

PRÉPARATION C

C1:

Ajouter une goutte de réactif C1. Il y a :

PAS DE PRÉCIPITÉ (247) :

voir anions possibles.

C2:

Faire agir les vapeurs de C2. Observer, puis ajouter un excès de C2 et mélanger. Observer. Il y a :

c) PRÉCIPITÉ :

α) cristallisé :

rouge ou orangé (254-255) :

- aiguilles fines insolubles dans C2
(153, 265) **Ni** 254

- étoiles à 3 branches solubles dans un excès de C2 (voir 265)
((40, 67), **284, 321**) **AsO₄'''** 255

incolore (258-267) :

- lamelles hexagonales, allongées solubles dans C2 **CH₃COO'** 262

- cristallites en forme d'X, orthorhombiques se formant avec un excès de C2 . . . **AsO₄MH** 265
(M=Mg, Ca, Co, Ni)

β) microcristallin ou amorphe (**270-275**):
Ne pas en tenir compte étant donné qu'il est
produit par plusieurs cations: Fe, Pb, Mg, Al.

C3:

Il est inutile d'employer ce réactif puisque
la solution elle-même renferme une forte
proportion de cation Ca.

PRÉPARATION D

D1, D2:

Les réactifs D1 et D2 ne donnent pas de
réaction.

D3:

*Ajouter une goutte de NO_3H 1/3, mélanger.
Faire diffuser D'UN COTÉ le réactif D₃.
Il y a:*

OCTAÈDRES quadratiques jaunes (**317**):
assez gros; réactions 25 et 81 positives ... **NH₄, K** 317

D4:

*Déposer de l'AUTRE COTÉ une parcelle
de réactif D₄. Il y a:*

PRÉCIPITÉ CRISTALLISÉ:

jaune verdâtre, se formant à froid
((40, 67), (205, **234, 256**), 288) (*) **PO₄'''** 320

(*) Les réactions 205, 234 ou 256 sont mas-
quées par la présence de l'anion AsO_4''' .

CONCLUSION:

L'analyse du mélange de sels, opérée sur seulement 4 gouttes de solution, nous a permis de déterminer en quelques minutes les éléments suivants:

Cations: Hg^{++} , Pb , Fe^{+++} , Al , Co , Ni , Mg , Ca , Na , K , NH_4 .

Anions: AsO_4''' , PO_4''' , NO_3' , $\text{CH}_3\text{COO}'$.



TABLEAU D

PRÉPA

Eléments déterminés	A			B				
	A1 1-46	A2 50-67	A3 70-86	B1 101-139	B2 140-159	B3 170-189	B4 190-196	B5 197
Fe ⁺⁺⁺	⁺ 7			⁺ 102		⁺ 172		
Hg ⁺⁺	⁺ 17	(⁻ 55, ⁻ 65)	⁺ 73					
NH ₄	⁺ 25							
Pb	⁻ 28	⁺ 53	⁻ 85	120		⁻ 185		
Na		⁺ 56	⁺ 86					
K	⁻ 27	⁻ 61	⁺ 81					
Co				⁺ 106	⁻ 142			
Réaction acide					⁺ 140			
Mg					⁺ 146			
Ca					⁺ 148	⁺ 184		
Al					158		⁺ 195	
NO ₃ '								⁺ 197
AsO ₄ '''								
Ni					⁻ 153			
CH ₃ COO'								
AsO ₄ MH, (M=Mg, Ca, Ni, Co)								
PO ₄ '''	(⁻ 40, ⁻ 57)							

TION :

C			D				REMARQUES
C1 1-247	C2 250-277	C3 280-290	D1 301-308	D2 310-313	D3 315-317	D4 320-322	
	270						traces
	275						
	267 275		307		+ 317		
	(252, 270)		308		+ 317		
	275						
	275						
	+ 255	284					
	+ 254						
	+ 262						
	+ 265						
5, 234, 256)						+ 320	Les réactions 205, 234 ou 256 sont masquées par la présence de l'anion AsO_4^{3-} .

II. — Minéralogie

A) SMALTINE. — ARSÉNIURE DE COBALT, CoAs_2 .

Mise en solution.

Traiter une parcelle de la poudre de minerai, placée sur une lame de verre, par quelques gouttes de NO_3H 1/3. Observer au microscope qu'à froid l'attaque ne se fait que très lentement. Chauffer donc légèrement. La dissolution a lieu, mais par refroidissement il se forme un précipité blanc qui, vu au microscope, est constitué par de superbes cristaux octaédriques incolores. Ces cristaux sont formés d'anhydride arsénieux précipitable au contact de NO_3H concentré. Ce dernier donne d'ailleurs des cristaux rigoureusement identiques avec les cations Pb ou Ba en solution concentrée, mais les essais ultérieurs nous affirmeront qu'il s'agit bien de l'arsenic. Diluer, si nécessaire avec quelques gouttes d'eau distillée, afin d'obtenir environ 5 gouttes de solution.

Analyse.

Déposer 4 gouttes de solution sur 4 lames de verre. Ce sont les préparations A, B, C, D.

PREPARATION A.

- | | | |
|---|-------------------------|---|
| + A1: coloration rouge.... [102, 172*, 270] | Fe⁺⁺⁺ | 7 |
| + A2: pas de précipité, donc ni Pb ni Ba,
mais As probable. | | |

+ **A3:** sur bords, surtout à chaud : lamelles hexagonales jaunes et incolores [(235, 257, 272), 277*, 321, 322]... **As^{III}, AsO₃^{'''}** 79

PREPARATION B

+ **B1:** - Coloration rouge **Fe^{III}** 102
 - Précipité cristallisé bleu **Co** 106
 + **B2, B3, B4:** rien.

PREPARATION C

+ **C1:** rien.
 + **C2 vapeurs:** - aiguilles fines rouges **Ni** 254
 - précipité amorphe jaunâtre. **Fe^{III}, As, Co** 272

Faire la réaction de contrôle 277 pour As:

Ajouter un excès de C2 et une goutte de H₂O₂, mélanger, il se forme un dégagement gazeux d'oxygène qui transforme As en AsO₄^{'''}. Par évaporation, il se forme des rosettes rouge-orangé d'arséniate d'argent. Après observation, vérifier la réaction 284, en ajoutant un excès de C2 et une goutte de C3. Nous obtenons des cristaux incolores constitués par de l'arséniate ammoniacocalcique.

PREPARATION D

Les réactifs D1, D2 et D3 ne donnent pas de réactions. Par contre, le réactif D4, précipite à chaud de petits cristaux jaune verdâtre **As** 321

Conclusion:

L'échantillon de smaltine examinée est constitué par de l'arséniure de cobalt, renfermant comme impuretés du fer et des traces de nickel.

B) **VANADINITE. — CHLORO-VANADATE DE PLOMB.**
(PbCl) . Pb₄(VO₄)₃.

Mise en solution:

Réduire une parcelle de l'échantillon en poudre extrêmement fine (tamis 200). La poudre est insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique froid, mais suffisamment soluble dans l'acide nitrique chaud. Concentrer en chauffant avec précaution (ne pas évaporer à sec) pour éviter la volatilisation du chlorure de plomb. Il peut se former des cristaux octaédriques incolores qui sont constitués par du nitrate de plomb, et non par du nitrate de baryum ou de l'anhydride arsénieux. Ajouter, s'il y a lieu, quelques gouttes d'eau distillée. La solution décantée est prête à l'analyse.

Analyse.

Prendre 4 lames de verre. Déposer sur chacune d'elles une goutte de solution. Ce sont les préparations A, B, C et D.

PREPARATION A

+ A1: coloration rouge ... [102, 172*, 270]	Fe⁺⁺⁺	7
précipité cristallisé fig. 7, prismes à grands reliefs [53, 85, 120, 267, 275, 307]	Pb	28
+ A2: précipité cristallisé jaune d'or, lamelles hexagonales trichroïques	Pb	53
+ A3: pas de réaction (réaction 85, déjà vue dans la mise en solution).		

PREPARATION B

+ B1: coloration rouge sang	Fe⁺⁺⁺	102
par évaporation sur les bords, pré- cipité cristallisé violet, petits cris- taux carrés ou plus ou moins ar- rondis (24. 233)	VO₃' + Fe⁺⁺⁺	113

- + **B2, B3, B4:** pas de réaction.
- + **B5:** inutile puisque solution nitrique.

PREPARATION C

- + **C1:** précipité amorphe blanc, peu abondant.
- + **C2:** formation de cristaux prismatiques incolores (solubles dans un excès de C2 avec formation d'un précipité amorphe blanc).(275) **Pb** 267
 puis petits cristaux cubiques violacés, **Cl'** 230
 peu abondants
- + **C3:** pas de réaction.

PREPARATION D

- + **D1:** précipité microcristallin jaune **Pb** 307
- + **D2:** pas de réaction.
- D3:** Ajouter une goutte d'acide nitrique au 1/3 (cette addition n'est pas nécessaire, si la solution primitive est suffisamment acide). Etaler la préparation le plus possible. Faire diffuser, d'un côté, une petite goutte de réactif D3: pas de réaction.
- D4:** Déposer de l'autre côté (à distance de D3) une parcelle de D4. Observer au microscope.
 Formation à froid d'un précipité cristallisé jaune assez abondant .. **PO₄'''** 320

Conclusion.

L'échantillon examiné est donc bien de la Vanadinite, dans laquelle nous trouvons comme impuretés du fer et une notable quantité de phosphate qui remplace une partie du vanadate.

C) **HORNBLLENDE.**

Silicate de calcium et de magnésie renfermant une certaine proportion d'alumine.

Mise en solution.

Pour la mise en solution des silicates nous nous servons de préférence du mélange fluorure d'ammonium et acide fluorhydrique (voir p. 53). Ce traitement possède un double avantage sur la fusion alcaline: 1° il permet de se débarrasser de la totalité de la silice; 2° il n'ajoute à la solution pas d'alcalin fixe ce qui permet de concentrer la solution au maximum.

Le mode opératoire consiste à pulvériser le plus finement possible (tamis 120) une parcelle de hornblende. La poudre est mélangée intimement dans une capsule ou une cuiller de platine avec environ 8 parties de fluorure d'ammonium et une partie d'acide fluorhydrique. On chauffe à petite flamme (si possible, sous une hotte).

A ce moment on essaie de **caractériser la silice** se volatilisant sous forme d'acide fluosilicique que l'on détermine par la réaction au fluosilicate de sodium. Il suffit de déposer une goutte de réactif B1 sur une lame de verre que l'on expose, en la retournant, au-dessus de la capsule de platine pendant plusieurs secondes. En examinant la préparation au microscope, on observe les cristaux caractéristiques (fig. 13) de fluosilicate de sodium.

Après évaporation complète, on chauffe à forte flamme jusqu'à disparition de vapeurs blanches. On traite ensuite le résidu à feu doux par de l'acide sulfurique pur. Après évaporation complète, on chauffe fortement jusqu'à disparition de vapeurs blanches. On reprend le résidu par de l'acide nitrique dilué. La solution est prête à l'analyse.

Analyse:

Prendre 4 lames de verre et déposer sur chacune d'elles une goutte de solution. Ce seront les préparations A, B, C et D.

PREPARATION A

+ A1: Coloration rouge sang [102, 172* , 270]	Fe⁺⁺⁺	7
+ A2: Précipité cristallisé incolore, fig. 3 [86]	Na	56
(*) Réaction au fluosilicate de Zn..	Na	86

PREPARATION B

+ B1: Coloration rouge sang	Fe⁺⁺⁺	102
+ B2: précipité amorphe blanc se transformant plus ou moins rapidement (suivant concentration) en:		
- cristaux orthorhombiques (en forme d'X, de pierre tumulaire ou de fig. 18)	Mg	146
- petits octaèdres incolores peu réfringents, réaction 63 est négative, donc[184]	Ca	148
+ B3: Prismes plats à faces terminales obliques, lamelles plates peu réfringentes	Ca	184
Coloration rouge avec prismes violacés	Fe⁺⁺⁺	172
+ B4: Précipité cristallisé incolore, octaèdres cubiques, fig. 16[158, 275]	Al	195

PREPARATION C

+ C1: Précipité cristallisé, fig. 19: SO₄'' (provient de l'acide sulfurique employé pour la mise en solution).		
+ C2: Précipité amorphe brunâtre	Fe⁺⁺⁺	270
	Al	275

PREPARATION D

Cette préparation ne donne aucune réaction.

Conclusion:

L'analyse de l'échantillon de Hornblende examiné nous a donné les résultats suivants:

SiO₂: déterminé par la mise en solution.

Ca, Mg, Al, Na, Fe⁺⁺.



III. — Botanique

La microchimie végétale a pour but la détermination de très faibles quantités de substances dans les organes, tissus et cellules d'un végétal. Nous ne nous occupons ici que de la recherche des substances minérales dont le nombre est d'ailleurs très limité. Ce sont les cations Ca, Mg, K, Na, NH_4 , Al, Fe, Mn et Ni, ainsi que les anions PO_4''' , SO_4'' , Cl', I' et SiO_3'' . Nous laissons de côté la recherche des substances organiques dont on trouvera d'amples détails dans les travaux de MOLISCH (29) et de TUNMANN-ROSENTHALER (41).

La détermination des substances minérales peut se faire de deux façons, soit par analyse des cendres du végétal, soit par localisation directe dans les tissus du végétal.

L'analyse microchimique des cendres végétales ne présente aucune difficulté. Il suffit de reprendre les cendres par de l'acide nitrique dilué. Cette solution est analysée par notre méthode comme un mélange de sels ordinaires, en tenant évidemment compte du nombre très restreint d'éléments à rechercher.

La microchimie végétale doit également, si possible, donner des renseignements sur la localisation des substances dans le végétal. Cette localisation se fait en traitant par des réactifs appropriés soit l'organe lui-même s'il est assez mince pour être examiné directement au microscope (algues), soit les coupes minces pratiquées dans l'organe à étudier.

Le mode opératoire que nous avons adopté est très simple. Il suffit de déposer sur une lame de verre bien propre une goutte de réactif dans laquelle on introduit directement la coupe à examiner. Après quelques minutes de contact, on recouvre d'une lamelle de verre en évitant autant que possible la formation de bulles d'air. Dans certains cas, en particulier avec l'emploi des réactifs solides (réactifs B4 et D4), il est préférable de ne pas recouvrir la préparation d'une lamelle de verre, afin d'éviter un mélange trop intense du liquide avec le réactif solide. Ces réactions nécessitent, en effet, pour leur réussite une forte concentration du réactif.

La préparation est soumise à l'observation microscopique. On commence d'abord par observer la surface de la coupe, c'est-à-dire la région des cellules brisées où la cristallisation est plus rapide. Puis on explore la région des cellules intactes où la vitesse de cristallisation dépend de plusieurs facteurs: vitesse de pénétration du réactif à l'intérieur des cellules, concentration du suc cellulaire, sensibilité du réactif employé.

Etant donnée la quantité généralement très petite de substance pouvant se trouver dans une coupe mince, il sera préférable de ne faire agir sur chaque coupe qu'un seul réactif. Par conséquent, au lieu d'avoir une seule préparation que l'on traite successivement par les réactifs A1, A2 et A3, nous aurons trois préparations, A1, A2 et A3.

Les réactifs à employer seront les suivants:

A1: NH_4 : [25]; $\text{C}_2\text{O}_4''$ soluble: [29].

A2: **Na**: [56].

A3: **K**: [81].

B1: $\text{C}_2\text{O}_4''$ soluble: [118].

B2: **Mg**: [146]; **Ca**: [148].

B3: **Ca**: [184].

B3 + $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$: **Fe**: [172*].

B3 + B4: **A1**: [195].

B5: NO_3' : [197].

C1 + C2 (vapeurs): **Ni**: [254]; **Cl'**: [230].

C2: PO_4MgH : [265].

C3: SO_4'' : [280]; $\text{C}_2\text{O}_4''$: [285].

D1 + amidon: **I'**: [304].

D3: **K**, NH_4 : [317].

D4 en présence de NO_3H 1/3: PO_4''' [320]

EXEMPLES DE DÉTERMINATION PAR LOCALISATION

A) Feuille de *Ficus elastica*. — Famille des Urticacées.

Découper dans la feuille un morceau de façon à avoir la nervure médiane et une partie du limbe. Faire une série de coupes que l'on traite directement par les réactifs suivants:

1° + **A2**: Effervescence, formation de bulles, il y a dégagement de CO_2 nettement localisé; il provient, en effet, de la décomposition de concrétions calcaires appelées cystolithes qui se trouvent sous l'épiderme supérieur du limbe, dans certaines cellules de l'hypoderme. Le cystolithe est formé de carbonate de chaux fixé sur une charpente cellulosique, qui devient visible après dissolution du carbonate. Nous pouvons donc conclure à la présence

CO_3'' 51

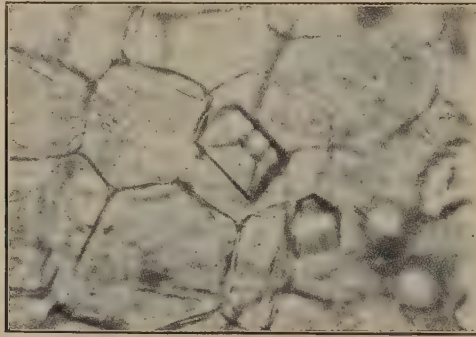


Fig 32.

2° + **B2**: Cristaux en forme d'X, de pierre tumulaire (fig. 32)

Mg (*) 146

Petits octaèdres incolores peu réfringents se formant plus lentement

Ca 148

(*) Le MAGNESIUM est localisé dans presque toutes les cellules. Il paraît faire partie de toute cellule. On ne peut cependant pas le mettre en évidence dans les tissus chlorophylliens, où il est fortement lié à la chlorophylle (on ne

le retrouve alors que dans les cendres). Les cristaux sont particulièrement abondants dans les cellules de l'hypoderme et dans les cellules se trouvant autour des nombreux laticifères. Ce fait nous amena à rechercher le magnésium dans le latex lui-même en traitant une goutte par le réactif B2. On peut constater la présence d'une forte quantité de Mg.

3° + **B3**: Prismes plats à faces terminales
obliques ou cristaux aciculaires en faisceaux. **Ca** 184

Le CALCIUM est localisé dans presque toutes les cellules. La plupart des cristaux, aussi bien ceux d'oxalate [148] que ceux de sulfate [184], sont fixés sur les membranes celluloses, surtout du parenchyme, du collenchyme et de l'hypoderme. Dans ce cas, le calcium se trouverait donc dans la membrane elle-même, sous forme de pectate de calcium.

Le réactif B2 est sans action sur le carbonate de calcium du cystolithe, par contre le réactif B3 le dissout. En diluant B3 convenablement, on peut observer, outre le dégagement lent de CO_2 , la formation des cristaux de sulfate de chaux directement sur le cystolithe. Ce dernier est, par conséquent, bien formé de carbonate de chaux.

4° + **D4**: La localisation des **Phosphates** directement sur la coupe est négative. Il en existe pourtant une proportion notable que l'on peut mettre en évidence dans les cendres. Ce fait prouverait donc que l'anion phosphorique est fortement lié à un corps organique.

B) **Racine de Salsifis.** — *Tragopogon pratensis* — Composées

Nous venons de voir que la feuille de *Ficus* renfermait des **phosphates** non décelables par la réaction au molybdate d'ammonium (D4). Cette réaction est, par contre, nettement positive avec la racine de Salsifis. Il suffit de monter une coupe dans une goutte d'acide nitrique 1/3, puis on dépose sur la coupe une parcelle de réactif D4. Il se forme immédiatement de nombreux cristaux octaédriques jaunes répartis sur toute la surface de la coupe.

Le réactif B2 révèle une proportion notable de **magnésium**, mais pas de calcium que l'on ne retrouve d'ailleurs pas non plus avec B3.

La localisation du magnésium et de l'anion phosphorique peut se faire simultanément d'une façon beaucoup plus simple en employant un seul réactif. Il suffit, en effet, de monter une coupe directement dans une goutte d'ammoniaque (réactif C2). Il se

forme immédiatement des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien (voir fig. 32) [réaction 265]. Ces cristaux sont localisés dans tous les parenchymes.

La racine de Salsifis renferme en outre une quantité relativement grande de **Fer** que l'on peut mettre en évidence directement sur la coupe. Il suffit de faire baigner une coupe dans une goutte d'eau dans laquelle on a dissout un petit cristal de ferrocyanure de potassium. On fait agir ensuite une goutte de réactif B3. Il apparaît d'abord une coloration bleu verdâtre suivie d'une précipitation floconneuse bleue [réaction 172*] formée de Bleu de Prusse.

Enfin, le réactif A3 nous révèle une forte proportion de **potassium** localisé dans les cellules de parenchyme, en particulier autour des vaisseaux de bois.

C) **Coupes dans la tige de Peireskia aculeata,**
plante grasse de la famille des Cactées.

Faire une série de coupes que l'on traite directement par les réactifs suivants:

- 1° A2: **Na** en très grande quantité;
 - 2° A3: **K** en faible quantité;
 - 3° B2: **Mg** en forte quantité;
Ca peu;
 - 4° D3: **K** contrôle;
 - 5° NO_3H 1/3, puis déposer sur la coupe une parcelle de D4: **PO₄'''**
en grande quantité.
-

IV. — Biologie

ANALYSE D'URINE

L'urine se prête à l'analyse sans préparation spéciale. On ne filtre ou centrifuge que lorsque l'urine est trouble. La concentration n'est nécessaire que dans le cas où l'on recherche des traces d'éléments minéraux anormaux, mercure ou autres métaux.

L'analyse se fait de la même façon que pour les mélanges de sels sauf toutefois que l'on se limite ici à l'emploi de certains réactifs. Dans la préparation A on se sert des réactifs A1, A2 et A3. Par contre, on n'utilise seulement le réactif B2 pour la préparation B, les réactifs C1 et C2 pour la préparation C et enfin le réactif D4 pour la préparation D.

Mode opératoire.

Prendre quatre lames de verre et déposer sur chacune d'elles une petite goutte d'urine. Ce sont les préparations A, B, C et D.

PRÉPARATION A

A1:

Ajouter une goutte de réactif A1 et mélanger. Observer.

Il y a :

c. PRÉCIPITÉ:

α) cristallisé:

incolore, petits cristaux plus ou moins ar-
rondis.....

NH_4

jaunâtre, parfois brunâtre, cristaux cubi-
ques assez gros

**Acide urique
et ses dérivés**

β) microcristallin ou amorphe:

microcristallin blanc.....

PO_4'''

amorphe gélatineux.....
(fermer le diaphragme)

Albumine

A2:

Faire diffuser une goutte de réactif A2. Observer la zone de contact.

Il y a :

d. PRÉCIPITÉ:

α) cristallisé : incolore (fig. 3) soluble
dans le réactif A3

Na

β) microcristallin blanc soluble dans le
réactif A3

PO_4'''

A3:

Faire diffuser une goutte de réactif A3. Observer la zone de contact.

Il y a :

b. PRÉCIPITÉ cristallisé incolore,
fig. 4

K

PRÉPARATION B

B2:

Faire diffuser une goutte de réactif B2. Observer la zone de contact.

Il y a :

b. PRÉCIPITÉ cristallisé incolore:
cristallites en forme d'X et cristaux orthorhombiques (pierre tumulaire) et
fig. 18
petits octaèdres peu réfringents se formant assez lentement

Mg

Ca

PRÉPARATION C

C1:

*Ajouter une goutte de réactif C1 et mélanger.
Observer.*

Il y a :

b. PRÉCIPITÉ microcristallin ou amorphe :

c') blanc ou jaune : par action du réactif C2
(en ajouter un excès) :

le précipité est presque complètement
soluble, par évaporation :

- cristaux cubiques incolores ou viola-
cés (fig. 26)

Cl'

- cristallites incolores en forme d'X et
cristaux rhombiques (se formant
avec un excès de C2)

PO₄MgH

PRÉPARATION D

D4:

*Ajouter une goutte de NO₃H 1/3, puis dépo-
ser un cristal de réactif D4. Observer.*

Il y a :

Précipité cristallisé jaune verdâtre, octaè-
dres, petits cubes ou petits cristaux plus
ou moins arrondis, se formant à froid.

PO₄'''



CONCLUSIONS

Nous nous sommes attachés à coordonner nos connaissances microchimiques afin d'établir un *système* cohérent d'analyse microchimique. Ce *système* que nous nous sommes efforcés de rendre simple, rapide et pratique, permet, avec un matériel très restreint et des quantités très petites de produit, de déterminer, en quelques minutes, le cation et l'anion d'un sel inorganique. C'est donc une méthode de choix pour l'analyse des sels simples. Nous avons étudié tous les cations et anions traités dans l'analyse chimique courante ainsi que les principaux corps rares: Cs, Rb, Pd, Se, Te, Tl, V, W, Zr.

En ce qui concerne l'analyse des mélanges de sels — y compris l'étude des minerais, eaux minérales, liquides biologiques (urine), cendres de végétaux — cette méthode peut rendre de précieux services et nous pouvons même dire qu'avec un peu d'habitude nous trouvons, le plus souvent, la totalité des éléments, en particulier les alcalins et alcalinoterreux, dont la recherche par voie humide est assez délicate. Le grand avantage sur la méthode d'analyse usuelle par voie humide réside surtout dans le fait qu'un réactif microchimique composé, peut, dans certains cas, permettre la détermination simultanée de plusieurs éléments par formation de plusieurs formes de cristaux faciles à distinguer. Nous évitons, d'une part, les filtrations fort longues, d'autre part, l'emploi toujours désagréable de l'hydrogène sulfuré d'où gain considérable de temps. Ceci ne veut pas dire que nous rejetons la méthode d'analyse par voie humide au profit de l'analyse microchimique. Chacune a sa raison d'être.

La méthode microchimique peut de plus présenter un avantage incontestable sur les méthodes courantes lorsqu'il s'agit d'analyser un mélange de sels à l'état solide. Nous pouvons, en effet, déterminer le plus souvent la nature exacte des sels entrant

dans la composition du mélange, ce qui est généralement impossible avec les méthodes d'analyse usuelles. En effet, étant donné le peu de substance (des fractions de milligramme) nécessaire à la microchimie, il est possible de faire l'analyse en partant de cristaux minuscules que l'on aura soigneusement séparés à l'aiguille. Nous aurons ainsi à pratiquer autant d'analyses que le mélange de sels renfermera de sels simples.

En résumé, le système d'analyse microchimique que nous venons de décrire présente les avantages suivants :

1° Emploi d'une très petite quantité de matière: quelques milligrammes de produit à analyser dissout dans 4 à 5 gouttes de solvant.

2° Rapidité de la méthode: l'ensemble des opérations peut se faire en 5 minutes.

3° Matériel nécessaire très restreint et peu encombrant: un microscope très simple, quelques lames et baguettes de verre.

4° Sûreté des réactions.

5° Nombre des réactifs également très réduit: une dizaine de réactifs composés et autant de réactifs simples, dont on n'utilisera que des quantités infimes pour une analyse complète. Pas de filtrations, ni emploi de l'hydrogène sulfuré, ni détermination de constantes physiques.

6° Un tableau synoptique des réactions permettant de retrouver facilement les diverses réactions pour la vérification d'un corps connu.

7° Méthode très simple n'exigeant que les connaissances chimiques que possèdent tous ceux qui s'y intéresseront.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Cette bibliographie n'a pas la prétention d'être complète. Nous n'avons cité que les ouvrages importants.

Pour plus de détails, on consultera une revue paraissant depuis 1923 et consacrée uniquement à la microchimie. Ce périodique est intitulé: *Mikrochem.*, Emil Haim et Co, Wien u. Leipzig.

1. BEHRENS (H.). — Méthodes microchimiques. Verlagen en Mededeelingen d. K. Akad. a. Wetenschapp. te Amsterdam, *Natuurk. Afd.*, 1882. Traduction française dans les Annales de l'Ec. Polyt. de Delft, 1885, I. — *Zeitschr. f. Anal. Chemie*, 1891, **30**, 125. — *Chemiker Zeitg.*, 1902, 1125; 1903, 1105.
- BEHRENS-BOURGEOIS. — Analyse **qualitative microchimique**, dans Encyclopédie chimique de Frémy, 1893, IV.
- BEHRENS-KLEY.** — **Mikrochemische Analyse.** — 1. Teil: Tabellen zur systematischen Bestimmung der Mineralien mittels Mikrochemie und physikalischer Konstanten. Mikrochemische Analyse. — 2. Teil: Organische mikrochemische Analyse. Voss, Leipzig, 1922.
2. BEULAYGUE (L.). — L'analyse microchimique des médicaments minéraux. *Thèse de Médecine*, Montpellier, 1901.
3. BOLLAND (A.). — Monatshefte für Chemie, 1908.
4. BORICKY. — Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral-und Gesteinsanalyse, Prague, 1877. — Voir aussi Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen, Prague, 1877.
5. BOURGEOIS. — Voir BEHRENS.
6. CARNOT. — Traité d'Analyse I, 144, Paris, 1898.
7. CHAMOT (E.-M.). — Elementary Chemical Microscopy, New-York, 1914, 1921.

CHAMOT et MASON (C.-W.). — Handbook of Chemical Microscopy.

Vol. I: Principles and use of Microscopes and Accessories. Physical Methods for the Study of chemical Problems.

Vol. II: Chemical Methods and Inorganic Qualitative Analysis. — J. Wiley, New-York, 1931.

8. COLE (H.-J.). — Urotropine, réactif. *The Philippine Journal of Sciences*, XXII, 631. — *Chem. Zentralbl.*, 1923, IV, 559.
9. CURTMANN (J.) et ROTBERG (P.). — *Chem. Zeitg.*, 1911, 377.
10. **DENIGÈS (G.).** — Nombreuses publications dans le *Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, dont principales :
 - Emploi du réactif alloxanique à la recherche de l'acide cyanhydrique par voie microchimique (1921, 1, 4).
 - L'acide iodique, réactif microchimique des cations calcium, strontium, baryum (1920, 85) et de l'ammoniac gazeux (1920, 161).
 - Microréactions de l'ion iodique (1920, 211).
 - Combinaisons solubles et insolubles du bismuth, du mercure, du plomb et des métaux de la série calcique (1912, 57; 1918, 185; 1919, 65 et 129; et *C. R. Acad. des Sciences*, CLXXI, 633 et 1908, 596).
 - Caractérisation de l'arsenic en médecine légale (1908, 225).
 - Emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative microcristalline (1924, 65).
 - Leçon inaugurale (1924, 10).
 - La cristallisation provoquée en microchimie (1925, 3).
 - Caractérisation de l'ion sodium à l'aide d'acide picrique par voie microchimique (1933, III).
 - Caractérisation du gaz sulfureux (1914, 145; *Journal de Pharm. et de Chimie*, 1891, XXIV, 289 et *Thèse Sc. Phys.*, Paris, 1891).
 - Identification de l'anion sulfurique par une solution nitrique de nitrate mercurieux (1934, 3 et *Annales de Chim. Anal.*, 1914, XIV, 65).
 - Caractérisation rapide de l'ion sulfurique dans les sulfates insolubles. *Bull. Soc. Chim. de France*, 4^e série, XXIII, 36.

11. DONAU (J.). — I. Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien, 1910, CXIX, Abt. 116. — II. Arbeitsmethoden der Mikrochemie mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Analyse. Frankh, Stuttgart, 1913.
12. DUBSKY (H.). — Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. Leipzig, 1917.
13. DUCLOUX (H.). — Sur une série de composés du césium. *Mikroch.*, 1924, **11**, 108.
14. **EMICH (F.). — Lehrbuch der Mikrochemie.** Bergmann, München, 1926. — Mikrochemisches Pratikum. Bergmann, München, 1931. — Methoden der Mikrochemie. Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 3; Heft I. Urban et Schwartz., Berlin, 1921. — Umsetzungen sehr kleiner Stoffmengen (Mikrochemie), Stähler's Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Bd. II, Teil 2 (de Gruyter, Berlin, 1925).
- EMICH-FESTSCHRIFT. — Mikrochemie. Haim, Leipzig, 1930.
- EMICH-SCHNEIDER. — Microchemical Laboratory Manual. Wiley, New-York, 1932.
15. GMELIN. — Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig, 1907 (Bibliographie des essais microchimiques pour tous les éléments).
16. GROSCHUFF (E.). — *D. Mechan. Zeitg.*, 1910, 41.
17. GRUTTERINK² (A.). — Beiträge zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloïde. Diss. Rotterdam, 1910.
18. HARTING. — Das Mikroskop. T. II, Braunschweig, 1866.
19. HATSCHEK (E.). — Cristallisations en présence d'une solution de gélatine ou d'agar-agar. *Zeitschr. Chem. Ind. Koll.*, VIII, 193 et X, 77 et 265. — *Chem. Zeitg.*, 1911, 345.
20. **HAUSHOFER (K.). — Mikroskopische Reaktionen.** Eine Einleitung zur Erkennung verschiedener Elemente und Verbindungen unter dem Mikroskop, als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse. Vieweg, Braunschweig, 1885.
21. HUYSSSE. — Atlas zum Gebrauche bei der mikrochemischen Analyse. Brill, Leiden, 1900.

22. KLEIN und STREBINGER. — Fortschritte der Mikrochemie 1915-1926. Deuticke, Leipzig, 1928.
23. **KLEMENT et RENARD.** — **Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative.** Manceaux, Bruxelles, 1886.
24. KLEY. — Voir BEHRENS. — Mikrochemische Analyse. Leipzig et Hambourg, 1900. — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 1903, XXV.
25. KORENMANN (J.). — Urotropine, réactif microchimique. *Pharmaz. Zentralh.*, LXX, 709. *Journ. Pharm.*, XI, 172.
26. LEDERMULLER. — Mikroskopische Gemüth- und Augenergötzen. Bayreuth, 1761.
27. LEEUVENHOEK (Anton van). — On the figures of salts; on the solution of silver; on the figure of crystals; configuration of diamond; de particulis et structura adamantum. *Phil. transactions.*, London, 1705-1709.
28. **MAYRHOFER (A.).** — **Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte.**
1. Teil: Die offizinellen anorganischen und organischen Säuren und ihre Salze.
2. Teil: Die Arzneimittel organischer Natur. Urban et Schwarzenberg, Berlin, 1923.
— Qualitative mikrochemische Methoden zur Untersuchung der Heilmittel. *Aberhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.* Abt. IV, Teil 7 C, Heft 4. Urban et Schwarzenberg, Berlin, 1929.
29. MOLISCH (H.). — **Mikrochemie der Pflanze.** Iéna, 1923.
30. **MULLER (J.-A.).** — Pharmazeutische Analyse, C. R. Rojahn. **XIV. Der mikrochemische Nachweis der wichtigsten Kationen und Anionen.** *Pharmaz. Zeitg.*, 1933, **67, 68, 69.** Voir également 1932, **77**, 866.
31. PAULSEN. — Botanische Mikrokemi. Kopenhagen, 1918.
32. POZZI-ESCOT. — Analyse microchimique et spectroscopique, 1899. — Réactif pour les cations cobalt et nickel. *Chem. Zentralbl.*, 1911, I, 840.

33. PREGL. — **Die quantitative organische Mikroanalyse.** Springer, Berlin, 1930.
- PREGL-FYLEMAN. — Quantitative Organic Microanalysis. Blakiston, Philadelphia, 1930.
- RPEGL-WELTER. — La microanalyse organique quantitative. Paris, 1923.
- PREGL-FESTSCHRIFT. — Mikrochemie. Haim. Leipzig, 1929.
34. RASPAIL. — Nouveau système de chimie organique fondé sur des méthodes nouvelles d'observation. Baillière, Paris, 1838.
35. ROSENBUSCH (H.). — Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Stuttgart, 1873,
36. ROSENTHALER (L.). — Ökonomische Arzneimittelpfung. *Pharmaz. Ztg.*, 1929, LXXIV, 1272, 1305, 1351, 1415. — Voir TUNMANN.
37. SCHNEIDER - ZIMMERMANN. — Botanische Mikrotechnik. Fischer, Iéna, 1922.
38. **SCHOORL (N.). — Beitrage zur mikrochemischen Analyse.** Wiesbaden, 1909. — *Zeitschr. für analyt. Chemie*, 1907-1909, **46, 47, 48.**
39. SCHROEDER v. d. KOLK. — Mikroskop. Kristallbestimmung. Wiesbaden, 1898.
40. STRENG-FUCHS. — Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Rieker, Giessen, 1890.
41. **TUNMANN-ROSENTHALER. — Pflanzenmikrochemie.** Bornträger, Berlin, 1931.
42. VERMANDE (J.). — Réactions avec les chlorures de césium ou de rubidium. *Chem. Zentralbl.*, 1918, **11**, 662.
43. VIVARIO-WAGENAAR. — Urotropine, réactif microchimique. *Chem. Zentralbl.*, 1917, **11**, 244.
44. WISSER. — Recherche de l'acide nitrique par le nitron. *Chem. Zentralbl.*, 1907, **29**, 302. *Chemiker Ztg.*, 1909, 245 et 1911, 145.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

1. — Étude microscopique des graines.

2. — L'Hémoglobine.

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 27 novembre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 28 novembre 1936

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.

TABLE ANALYTIQUE

	PAGES
INTRODUCTION.	3
CHAPITRE I. — Historique.	7
CHAPITRE II. — <i>Recherche d'une méthode systématique d'analyse qualitative microchimique.</i>	
A) Principe de la méthode:	
I. — Choix des réactifs et établissement de la méthode..	13
II. — Matériel.	21
B) Réactifs:	
I. — Composition et préparation.	23
II. — Propriétés.	28
III. — Tableau récapitulatif des réactions.	38
CHAPITRE III. — <i>Mode opératoire:</i>	
A) Mise en solution du produit à analyser.....	51
B) Essais préliminaires.	55
C) Technique de la méthode.	57
1° Application des Réactifs.	58
2° Observation des préparations.	60
CHAPITRE IV. — <i>Tableaux d'analyse. Leur emploi.</i>	67
I. — Tableau des manipulations.	75
II. — Tableau A.	77
III. — Tableau B.	91
IV. — Tableau C.	103
V. — Tableau D.	117
Planches: fig. 1-31.	120

	PAGES
VI. — Tableau synoptique des réactions.	121
Premier groupe: Réaction, Réducteurs, Oxydants. .	124
Deuxième groupe: Cations.	125
Troisième groupe: Anions inorganiques.	133
Quatrième groupe: Anions organiques.	142
CHAPITRE V. — <i>Domaine d'application de la méthode et exemples d'analyse.</i>	143
I. — Analyse chimique: Analyse d'un mélange de sels.	146
II. — Minéralogie: Smaltine, Vanadinite, Hornblende	155
III. — Botanique.	162
VI. — Biologie: Analyse d'urine.	167
CONCLUSIONS.	171
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	173



TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

	Pages
Acétique (anion); acétate.	142
Alliages.	53
Aluminium, aluns.	125
Ammonium.	129
Anions inorganiques.	133
Anions organiques.	142
Antimoine.	130
Argent.	125
Arsenic (cation).	133
Arsénieux (anion); arsénites.	133
Arsénique (anion); arséniates.	133
Azoteux (anion); azotites.	138
Azotique (anion); azotates.	138
 Baryum.	 125
Bicarbonique (anion); bicarbonate	136
Bismuth.	126
Borique (anion); borate.	134
Brome (anion); bromure.	134
Bromique (anion); bromate.	134
 Cadmium.	 126
Caesium.	127
Calcium.	126
Carbonique (anion); carbonate.	135
Cations (tableau synoptique)	125
Césium.	127
Chlore (anion); chlorure.	134
Chlorique (anion); chlorate.	135
Chloroplatinique (anion); chloroplatinate.	130
Chrome (cation).	127
Chromique (-bi-) (anion); (Bi-) chromate.	136
Cobalt.	127
Corps insolubles (mise en solution).	53

	Pages
Cuivre (cation)	127
Cyanique (anion); cyanate	135
Cyanogène (anion); cyanure.	135
Cyanure de mercure.	135
Essais préliminaires.	55
Etain.	131
Ferreux (cation).	127
Ferricyanogène (anion).	136
Ferrique (cation)	128
Ferrocyanogène (anion)	137
Fluor (anion); fluorure	136
Fluosilicique (anion); fluosilicate	140
Glucinium (cation)	126
Hypochloreux (anion); hypochlorite	134
Hypophosphoreux (anion); hypophosphite	138
Hyposulfureux (anion); hyposulfite	140
Iode (libre)	137
Iode (anion); iodure	137
Iodique (anion); iodate	137
Lithium	129
Magnésium.	129
Manganèse	129
Mercreux (cation)	128
Mercurique (cation)	128
Métaphosphorique (anion); métaphosphate	139
Mise en solution des corps	51
Molybdique (anion); molybdate	138
Nickel.	129
Nitreux (anion); nitrite	138
Nitrique (anion); nitrate	138
Nitroprussique (anion); nitroprussiate	137
Or	125
Orthophosphorique (anion); orthophosphate	139
Oxalique (anion); oxalate	142
Oxydants	124

	Pages
Palladium	130
Perchlorique (anion); perchlorate	135
Permanganique (anion); permanganate	137
Persulfurique (anion); persulfate	141
Phosphoreux (anion); phosphite	138
Phosphorique (anion); phosphate	139
Platine	130
Plomb	130
Potassium	128
Pyrophosphorique (anion); pyrophosphate	139
Réducteurs	124
Rubidium	130
Sélénieux (anion); sélénite	139
Sélénique (anion); séléniat	140
Silicique (anion); silicate	140
Silicotungstique (anion); silicotungstate	140
Sodium	129
Soufre (anion); sulfure	139
Stanneux (cation)	131
Stannique (cation)	131
Strontium	131
Sulfate d'aluminium (aluns)	125
Sulfocyanogène (anion); sulfocyanure, sulfocyanate..	139
Sulfure	139
Sulfureux (anion); sulfite	140
Sulfurique (anion); sulfate	141
Tartrique (anion); tartrate	142
Tellureux (anion); tellurite	141
Tellurique (anion); tellurate.	141
Thallium	131
Titane.	131
Tungstique (anion); tungstate	141
Uranium, Uranyle (cation)	132
Vanadique (anion); vanadate	141
Zinc	132
Zirconium	132



